

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 11 May 2001 (11.05.01)	
International application No. PCT/EP00/09076	Applicant's or agent's file reference NAE19990367PC
International filing date (day/month/year) 15 September 2000 (15.09.00)	Priority date (day/month/year) 20 September 1999 (20.09.99)
Applicant GONIOUKH, Andrei et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
09 March 2001 (09.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Juan Cruz Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWES

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990367PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/09076	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 20/09/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 4 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 00/09076

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D207/50 C07D209/86 C07D295/22 C07F15/04 C07F15/00
C08F10/00 C08F4/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D C07F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	K. C. SATPATHY ET AL.: SYNTH. REACT. INORG. MET.-ORG. CHEM., Bd. 19, Nr. 10, 1989, Seiten 1049-58, XP000971211 Seite 1050, chemische Formel; Seite 1052, Tabelle I, Komplexe 1 bis 4	1-3,7,8
X	K. C. SATPATHY ET AL.: J. INDIAN CHEM. SOC., Bd. 71, Nr. 10, Oktober 1994 (1994-10), Seiten 593-6, XP000926107 Seite 593, Tabelle 1; Seite 595, "Experimental"	1,2,5, 7-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Dezember 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hass, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	M. J. HEARN ET AL.: J. CHEM. ENG. DATA, Bd. 31, Nr. 2, 1986, Seiten 255-6, XP000926111 Seite 255, Verbindungen IIb, IIc; Seite 256, linke Spalte, letzter Absatz, rechte Spalte, erster Absatz ---	1-3,5
X	D. ENDERS ET AL.: ANGEW. CHEM., INT. ED. ENGL., Bd. 35, Nr. 19, 1996, Seiten 2261-3, XP000971190 Seite 2261, Schema 1; ---	1-3,5
X	J. EHLERS ET AL.: Z. ANORG. ALLG. CHEM., Bd. 560, 1988, Seiten 80-92, XP000971213 Leipzig Seite 81, Verbindung 1 sowie Verbindungen 2 und 3; Seite 88, letzter Absatz ---	1-3,7
X	DE 26 48 970 A (DYNAMIT NOBEL AG) 11. Mai 1978 (1978-05-11) Anspruch 1; Beispiel 2 ---	1,5
X	W. KLÖTZER ET AL.: MONATSH. CHEM., Bd. 96, Nr. 6, 1965, Seiten 1731-8, XP000971191 Seite 1733, Verbindung V ---	1
A	WO 98 03521 A (BEEK JOHANNES A M VAN; TURNER HOWARD (US); BOUSSIE THOMAS (US); GO) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Seite 33, Zeile 17 -Seite 34, Zeile 22 Seite 51, Schemata 8 und 9 X Seite 60, Zeile 1 -Seite 66, Zeile 2 ---	1,7-12, 14
A	WO 96 23010 A (UNIV NORTH CAROLINA; DU PONT (US)) 1. August 1996 (1996-08-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 26,37,49 X Ansprüche 1-12 ---	1,7, 10-12,14
A	WO 98 03559 A (DU PONT) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Seite 4, Zeile 17 - Zeile 25 Seite 18; Ansprüche 1,2,10 X Beispiele ---	15 1,7, 10-12,14
A	WO 99 32226 A (PHILLIPS PETROLEUM CO; EILERTS NANCY W (US); HAWLEY GIL R (US)) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Ansprüche 1,15 X Ansprüche 25,28 ---	7,10-12, 14 15

-/--

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 15569 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 1. April 1999 (1999-04-01) Ansprüche 1,5,14	7,10-12, 14
X	Anspruch 21	15
A	--- L. K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 118, Nr. 1, 1996, Seiten 267-8, XP002155563 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,7,8, 10,11
A	--- L. K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 117, Nr. 23, 1995, Seiten 6414-5, XP000644782 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,7,8, 10,11
A	--- S. A. SVEJDA ET AL.: ORGANOMETALLICS, Bd. 18, Nr. 1, 1999, Seiten 65-74, XP000926108 Seite 66	1,7-9
A	--- GB 2 314 518 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 7. Januar 1998 (1998-01-07) Seite 7, Verbindungen B1, B2, B3	1
A	--- H. TOM DIECK ET AL.: Z. NATURFORSCH., Bd. 36b, 1981, Seiten 823-32, XP000926114 in der Anmeldung erwähnt Seite 824, Tabelle I	1
A	--- C. N. ELGY ET AL.: INORG. CHIM. ACTA, Bd. 57, Nr. 1, 1982, Seiten 21-4, XP000926115 Seite 21, Tabelle I; Seite 23, linke Spalte, Formel	7
A	--- L. MARESCA ET AL.: J. CHEM. SOC., DALTON TRANS., Nr. 15, 1975, Seiten 1601-5, XP000971306 Seite 1602, Verbindung (I)	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

P 00/09076

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2648970	A	11-05-1978	BE 860174 A	27-04-1978
			FR 2369261 A	26-05-1978
			GB 1584202 A	11-02-1981
			JP 53056660 A	23-05-1978
			NL 7711813 A	03-05-1978
WO 9803521	A	29-01-1998	AU 3741897 A	10-02-1998
			EP 0923590 A	23-06-1999
			EP 0985678 A	15-03-2000
			EP 0983983 A	08-03-2000
			EP 0978499 A	09-02-2000
			JP 11514012 T	30-11-1999
			US 6030917 A	29-02-2000
			AU 4673497 A	05-05-1998
			AU 4749397 A	05-05-1998
			AU 4812097 A	05-05-1998
			AU 4902497 A	05-05-1998
			EP 1019947 A	19-07-2000
			EP 0934515 A	11-08-1999
			EP 1021711 A	26-07-2000
			WO 9815969 A	16-04-1998
			WO 9815813 A	16-04-1998
			WO 9815501 A	16-04-1998
			WO 9815805 A	16-04-1998
			US 5959297 A	28-09-1999
			US 6034775 A	07-03-2000
WO 9623010	A	01-08-1996	AU 5020896 A	14-08-1996
			BR 9607485 A	23-12-1997
			CA 2211108 A	01-08-1996
			CN 1181089 A	06-05-1998
			CZ 9702351 A	17-12-1997
			EP 0805826 A	12-11-1997
			FI 973096 A	23-09-1997
			JP 10513489 T	22-12-1998
			NO 973310 A	23-09-1997
			PL 322446 A	02-02-1998
			US 5880241 A	09-03-1999
			US 5880323 A	09-03-1999
			US 5866663 A	02-02-1999
			US 6034259 A	07-03-2000
			US 5886224 A	23-03-1999
			US 6140439 A	31-10-2000
			US 5891963 A	06-04-1999
			US 5916989 A	29-06-1999
			US 6107422 A	22-08-2000
WO 9803559	A	29-01-1998	AU 3961797 A	10-02-1998
			BR 9710881 A	08-09-1999
			CA 2259582 A	29-01-1998
			CN 1226256 A	18-08-1999
			EP 0914354 A	12-05-1999
			US 6002034 A	14-12-1999
			US 5852145 A	22-12-1998
WO 9932226	A	01-07-1999	AU 1904499 A	12-07-1999
			BR 9814295 A	10-10-2000
			EP 1056539 A	06-12-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

P 00/09076

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9932226 A		NO 20003160 A	18-08-2000
WO 9915569 A	01-04-1999	AU 7364398 A	12-04-1999
GB 2314518 A	07-01-1998	JP 10071335 A	17-03-1998
		SG 53002 A	28-09-1998
		US 6127301 A	03-10-2000

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

RECEIVED
AUG 29 2002
TECHNICAL CENTER 1600/2000

10/090888000

Applicant's or agent's file reference NAE19990367PC	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09076	International filing date (day/month/year) 15 September 2000 (15.09.00)	Priority date (day/month/year) 20 September 1999 (20.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07D 207/50		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.
☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 7 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 09 March 2001 (09.03.01)	Date of completion of this report 20 December 2001 (20.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09076

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages _____ 1-30 _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____ 1-14 _____, filed with the letter of _____ 30 November 2001 (30.11.2001)
- ☒ the drawings:
 pages _____ 1/3-3/3 _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 00/09076

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following international search report citations:
D1 K.C. SATPATHY ET AL.: SYNTH. REACT. INORG. MET.-ORG. CHEM., Vol. 19, no. 10, 1989, pages 1049-58
D2 K.C. SATPATHY ET AL.: J. INDIAN CHEM. SOC., Vol. 71, no. 10, October 1994 (1994-10), pages 593-6
D3 M.J. HEARN ET AL.: J. CHEM. ENG. DATA, Vol. 31, no. 2, 1986, pages 255-6,
D4 D. ENDERS ET AL.: ANGEW. CHEM., INT. ED. ENGL., Vol. 35, no. 19, 1996, pages 2261-3
D5 J. EHLERS ET AL.: Z. ANORG. ALLG.CHEM., Vol. 560, 1988, pages 80-92, Leipzig
D6 DE-A-26 48 970 (DYNAMIT NOBEL AG)
D7 W. KLÖTZER ET AL.: MONATSH. CHEM., Vol. 96, no. 6, 1965, pages 1731-8
D8 WO-A-98 03521 (BEEK JOHANNES A M VAN; TURNER HOWARD (US); BOUSSIE THOMAS (US); GO)
D9 WO-A-96 23010 (UNIV NORTH CAROLINA; DU PONT (US)) cited in the application
D10 WO-A-98 03559 (DU PONT)
D11 WO-A-99 32226 (PHILLIPS PETROLEUM CO; EILERTS NANCY W (US); HAWLEY GIL R (US))
D12 WO-A-99 15569 (PHILLIPS PETROLEUM CO)
D13 L.K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., Vol.

118, no. 1, 1996, pages 267-8, cited in the application

D14 L.K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., Vol.

117, NO. 23, 1995, pages 6414-5, cited in the application

D15 S.A. SVEJDA ET AL.: ORGANOMETALLICS, Vol. 18, no. 1, 1999, pages 65-74,

D16 GB-A-2 314 518 (SUMITOMO CHEMICAL CO)

D17 H. TOM DIECK ET AL.: Z. NATURFORSCH., Vol. 36b, 1981, pages 823-32, cited in the application

D18 C.N. ELGY ET AL.: INORG. CHIM. ACTA. Vol. 57, no. 1, 1982, pages 21-4

D19 L. MARESCA ET AL.: J. CHEM. SOC., DALTON TRANS., no. 15, 1975, pages 1601-5.

2. As compared with the international search report citations, the application subject matter proves to be novel since none of the listed documents discloses 1,2 di-imines, in which R^3 and R^4 jointly form a cyclic group.

The application subject matter of Claims 1 to 14 thus seems to meet the requirements of PCT Article 33(2).

3. The closest prior art involves the chelate hydrazone molybdenum tetracarbonyl compounds that can be used as catalysts and in the case of compounds 10 and 11 differ as a result of the central metal and the substituents corresponding to R^3 and R^4 , i.e. H or methyl, from the claimed complexes.

The problem to be solved can therefore be considered to be that of providing other catalysts with a late transition metal as the central metal for polymerisation of unsaturated compounds. This problem is subdivided into the preparation of a

ligand system for this catalyst and a method for producing this ligand system and the preparation of a method for producing the corresponding catalyst. The applicant has demonstrated in tables 1 and 2 polymerisation and polymer analyses of some nickel catalysts according to the application as compared with a catalyst known from D14 that differs from the claimed complexes in that it does not have a nitrogen-nitrogen bond between an imine nitrogen atom and the group R.

The solution proposed for this problem seems to involve an inventive step since a person skilled in the art might expect on the basis of the structural differences of the claimed compounds, that the catalysts produced from the 1,2 di-imines of the formula (I) would be well suited for polymerisation of unsaturated compounds, and polymers with a high molecular weight can be obtained.

The subject matter of Claims 1 to 14 therefore seems to meet the requirements of PCT Article 33(3).

4. There are no objections to Claims 1 to 14 (PCT Article 33(4)).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 24 DEC 2001

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990367PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09076	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 20/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07D207/50		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 09/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 20.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter vanVoorst tot Voorst, M Tel. Nr. +49 89 2399 8280 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-30 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-14 eingegangen am 05/12/2001 mit Schreiben vom 30/11/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

AD PUNKT V:

1. Die folgenden im Internationalen Recherchenbericht zitierte Dokumente wurden berücksichtigt.
D1: K. C. SATPATHY ET AL.: SYNTH. REACT. INORG. MET.-ORG. CHEM., Bd. 19, Nr. 10, 1989, Seiten 1049-58,
D2: K. C. SATPATHY ET AL.: J. INDIAN CHEM. SOC., Bd. 71, Nr. 10, Oktober 1994 (1994-10), Seiten 593-6,
D3: M. J. HEARN ET AL.: J. CHEM. ENG. DATA, Bd. 31, Nr. 2, 1986, Seiten 255-6,
D4: D. ENDERS ET AL.: ANGEW. CHEM., INT. ED. ENGL., Bd. 35, Nr. 19, 1996, Seiten 2261-3,
D5: J. EHLERS ET AL.: Z. ANORG. ALLG. CHEM., Bd. 560, 1988, Seiten 80-92, Leipzig
D6: DE 26 48 970 A (DYNAMIT NOBEL AG)
D7: W. KLÖTZER ET AL.: MONATSH. CHEM., Bd. 96, Nr. 6, 1965, Seiten 1731-8,
D8: WO 98 03521 A (BEEK JOHANNES A M VAN; TURNER HOWARD (US); BOUSSIE THOMAS (US); GO)
D9: WO 96 23010 A (UNIV NORTH CAROLINA; DU PONT (US)) in der Anmeldung erwähnt
D10: WO 98 03559 A (DU PONT)
D11: WO 99 32226 A (PHILLIPS PETROLEUM CO; EILERTS NANCY W (US); HAWLEY GIL R (US))
D12: WO 99 15569 A (PHILLIPS PETROLEUM CO)
D13: L. K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 118, Nr. 1, 1996, Seiten 267-8, in der Anmeldung erwähnt
D14: L. K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 117, Nr. 23, 1995, Seiten 6414-5, in der Anmeldung erwähnt
D15: S. A. SVEJDA ET AL.: ORGANOMETALLICS, Bd. 18, Nr. 1, 1999, Seiten 65-74,
D16: GB-A-2 314 518 (SUMITOMO CHEMICAL CO)
D17: H. TOM DIECK ET AL.: Z. NATURFORSCH., Bd. 36b, 1981, Seiten 823-32, in der Anmeldung erwähnt
D18: C. N. ELGY ET AL.: INORG. CHIM. ACTA, Bd. 57, Nr. 1, 1982, Seiten 21-4,

D19: L. MARESCA ET AL.: J. CHEM. SOC., DALTON TRANS., Nr. 15, 1975,
Seiten 1601-5.

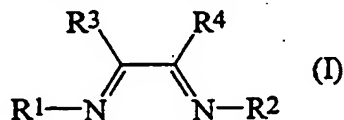
2. Gegenüber dem in Internationalen Recherchenbericht zitierten Stand der Technik erweist sich der Anmelungsgegenstand als neu, nachdem in keinem der aufgeführten Dokumente 1,2-Diimine, worin R^3 und R^4 gemeinsam einen zyklischen Rest bilden, offenbart sind.
Der Anmelungsgegenstand der Ansprüche 1-14 scheint daher die Erfordernisse von Artikel 33(2) PCT zu erfüllen.
3. Nächster Stand der Technik umfaßt die in der D5 offenbarten Chelathydrazon-Molybdäntetracarbonyl-Verbindungen, die als Katalysatoren verwendet werden können und die sich im Falle der Verbindungen 10 und 11 durch das Zentralmetall und den R^3 und R^4 entsprechenden Substituenten, i.e. H oder Methyl, von den beanspruchten Komplexen unterscheiden.
Die zu lösende Aufgabe wird darin gesehen, weitere Katalysatoren mit einem späten Übergangsmetall als Zentralmetall für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen bereitzustellen. Diese Aufgabe untergliedert sich in die Bereitstellung eines Ligandensystems für diesen Katalysator, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Ligandensystems und die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung des entsprechenden Katalysators.
Der Anmelder hat in den Tabellen 1 und 2 Polymerisationen und Polymeranalysen einiger anmeldungsgemäßer Nickel-Katalysatoren im Vergleich mit einem aus D14 bekannten Katalysator gezeigt, der sich von den beanspruchten Komplexen dadurch unterscheidet, daß er keine Stickstoff-Stickstoff-Bindung zwischen einem der Imin-Stickstoffatome und dem Rest R aufweist.
Die vorgeschlagenen Lösung der Aufgabe scheint auf einer erfinderischen Tätigkeit zu beruhen, da der Fachmann aufgrund der strukturellen Unterschiede der beanspruchten Verbindungen nicht erwarten konnte, daß die aus den 1,2-Diimininen der Formel (I) hergestellten Katalysatoren gut zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet sein würden, wobei Polymere mit hohem Molekulargewicht erhalten werden können.
Der Gegenstand der Ansprüche 1-14 scheint daher die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT zu erfüllen.

4. Hinsichtlich Artikels 33(4) PCT bestehen keine Einwände für die Ansprüche 1-14.

geänderter Satz von Patentansprüchen

PATENTANSPRÜCHE

1. 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I)



in der die Symbole die folgende Bedeutung haben

R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,

R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,

R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

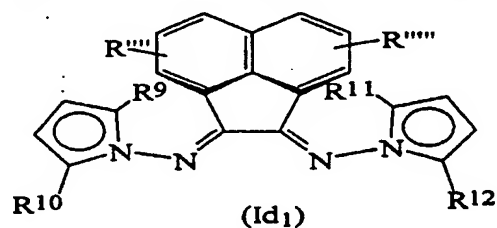
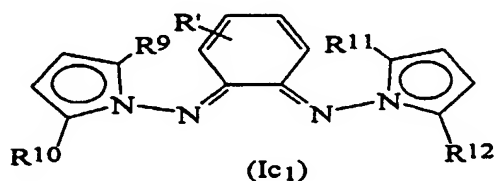
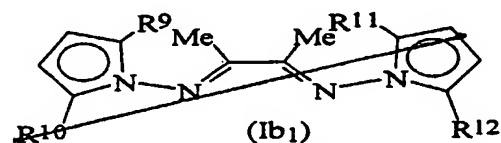
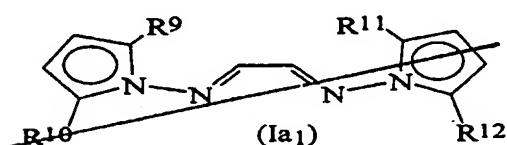
und

~~R^3, R^4 unabhängig voneinander H-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,~~

~~oder~~

R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 Pyrrol- oder von Pyrrol abgeleitete Reste, worin eine oder mehrere -CH-Gruppen im Pyrrolring durch Stickstoff ausgetauscht sein können, sind, die unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein können.
3. Verbindungen nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrrol- oder von Pyrrol abgeleiteten Reste in der 2- und 5-Position mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen, die linear, verzweigt und mit Heteroatomen substituiert sein können, und/oder Arylgruppen, die unsubstituiert oder ihrerseits mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen, die heteroatomsubstituiert sein können, substituiert sind.
4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einer der allgemeinen Formeln ~~(Ia₁), (Ib₁)~~ (Ic₁) oder (Id₁):



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander C_1 - bis C_6 -Alkylreste bedeuten, und

R' , R'' , R''' , R'''' H, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten, angehören.

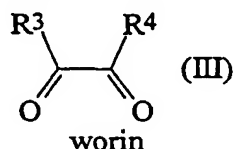
5. Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin $R^1 = R^2$ ist, durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

R^5 und R^6 gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der $-\text{CH}-$ oder $-\text{CH}_2-$ Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

mit 1,2-Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III)



~~R^3, R^4 unabhängig voneinander H-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,~~

~~oder~~

R^3 und R^4 gemeinsam einen cyclischen Rest bilden, so daß, einschließlich der beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

in einem einstufigen Verfahren unter sauren Reaktionsbedingungen in alkoholischer Lösung oder unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse in einem aprotischen Lösungsmittel in einem Verhältnis der Verbindung der

allgemeinen Formel (II) zu der Verbindung der allgemeinen Formel (III) von 2 : 0,7 bis 1,3.

6. Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin $R^1 \neq R^2$ ist, in einem zweistufigen Verfahren, in dem:

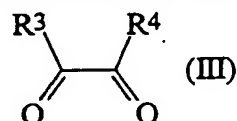
- a) in einer ersten Stufe Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

R^5 und R^6 gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der CH- oder CH_2 -Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

mit 1,2-Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin

~~R^3, R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl oder Arylreste,~~

~~oder~~

R^3 und R^4 gemeinsam einen cyclischen Rest bilden, so daß, einschließlich der beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder

6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

in einem Verhältnis der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (III) von 1 : 0,8 bis 1,2 unter sauren Bedingungen in alkoholischer Lösung zu dem entsprechenden Monoimin umgesetzt werden und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt wird,

und

- b) das Monoimin in einer zweiten Stufe mit Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die sich von den in Stufe a) eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) unterscheiden, oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



worin R^7 und R^8 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sind, oder

mit Aminen der allgemeinen Formel (V)

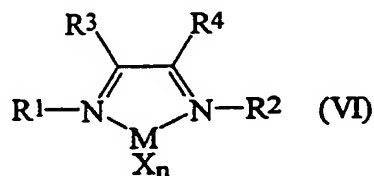


worin

R^{13} ein Alkyl-, ein Aryl- oder ein Cycloalkylrest ist,

in aprotischer Lösung unter Aluminiumtrialkylkatalyse in einem Verhältnis des Monoimins zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) oder der allgemeinen Formel (IV) oder (V) von 1 : 0,8 bis 1,2 umgesetzt wird.

7. Verbindungen der allgemeinen Formel (VI),



worin die Symbole die folgende Bedeutung haben

- R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,
- R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,
- R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

und-

~~R^3, R^4 unabhängig voneinander H-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,~~

~~oder-~~

- R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann;

- M Übergangsmetall der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente,

und

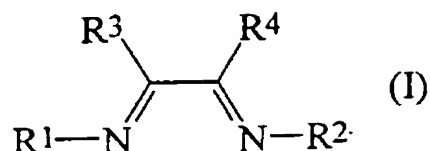
- X ein Halogenid oder ein C₁- bis C₆-Alkylrest;

- n Wertigkeit des Metalls M.

8. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß $M = \text{Pd}$ oder Ni ist und $n = 2$ oder 3 .
9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7, durch Umsetzung von entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit Übergangsmetallsalzen von Metallen der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente.
10. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7 als Katalysatoren in einem Verfahren zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen.
11. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines Aktivators und einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7 als Katalysator.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in der Polymerisation homogen in Lösung oder heterogen auf einen Träger immobilisiert vorliegt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß Methylaluminoxan oder N, N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat als Aktivator eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine ungesättigte Verbindung oder eine Kombination ungesättigter Verbindungen ausgewählt aus Ethylen, C_3 - bis C_{20} -Monoolefinen, Cycloolefinen und Propylen eingesetzt wird.
- ~~15. Polyolefin, herstellbar in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis~~
- ~~14.~~

We claim:

- 5 1. A 1,2-diimine of the formula (I),



where the symbols have the following meanings:

10

R1 is a radical of the formula NR⁵R⁶,

R2 is a radical of the formula NR⁵R⁶ or an alkyl, aryl or cycloalkyl radical,

15

R5 and R6 together with the N atom form a 5-, 6- or 7-membered ring in which one or more of the -CH- or -CH₂- groups may be replaced by appropriate heteroatom groups and which may be saturated or unsaturated and unsubstituted, substituted or fused with further carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-membered rings which may in turn be saturated or unsaturated or substituted or unsubstituted,

20

and

25

R3, R4 are, independently of one another, H or alkyl, aryl or cycloalkyl radicals

or

30

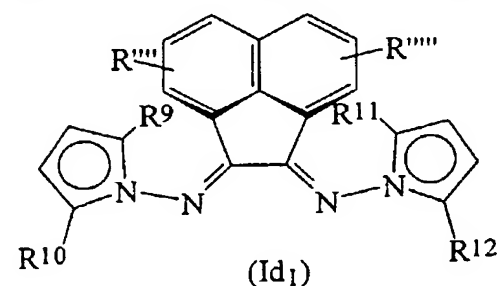
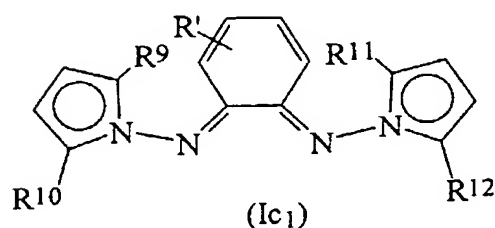
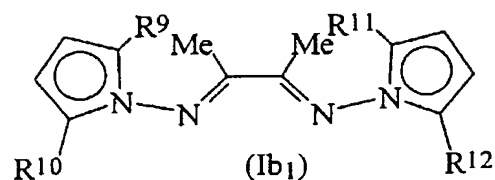
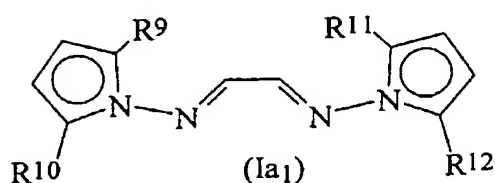
R3 and R4 together with the two imine carbon atoms form a carbocyclic or heterocyclic 5- to 8-membered ring which may be saturated or unsaturated and unsubstituted, substituted or fused with further carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-

membered rings which may in turn be saturated or unsaturated and substituted or unsubstituted.

2. A compound as claimed in claim 1, wherein the radicals of the formula NR₅R₆ are pyrrole radicals or radicals derived from pyrrole, where one or more -CH- groups in the pyrrole ring may be replaced by nitrogen, which may be unsubstituted, substituted or fused with further carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-membered rings which may in turn be saturated or unsaturated and substituted or unsubstituted.

3. A compound as claimed in claim 2, wherein the pyrrole radicals or radicals derived from pyrrole are substituted in the 2 and 5 positions by C1-C6-alkyl groups, which may be linear, branched or substituted by heteroatoms, and/or aryl groups which may be unsubstituted or in turn substituted by C1-C6-alkyl groups which may be heteroatom-substituted.

4. A compound as claimed in claim 3 which has one of the formulae (Ia₁), (Ib₁), (Ic₁) or (Id₁):



where R₉, R₁₀, R₁₁ and R₁₂ are, independently of one another, C1-C6-alkyl radicals

and

R', R''''', R'''''' are H or alkyl, cycloalkyl or aryl.

5. A process for preparing symmetrical compounds of the formula (I) as claimed in claim 1 in which $R_1 = R_2$ by reacting compounds of the formula (II)

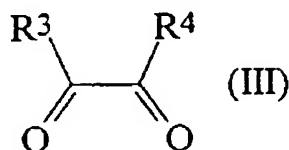
5



where

- 10 R_5 and R_6 together with the N atom form a 5-, 6- or 7-membered ring in which one or more of the $-CH-$ or $-CH_2-$ groups may be replaced by appropriate heteroatom groups and which may be saturated or unsaturated and unsubstituted, substituted or fused with further carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-
- 15 membered rings which may in turn be saturated or unsaturated or substituted or unsubstituted,

with 1,2-diketo compounds of the formula (III),



20

where

- 25 R_3, R_4 are, independently of one another, H or alkyl, cycloalkyl or aryl radicals,

or

- 30 R_3 and R_4 together with the two carbonyl carbon atoms form a carbocyclic or heterocyclic 5- to 8-membered ring which may be saturated or unsaturated and unsubstituted, substituted or fused with further carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-membered rings which may in turn be saturated or unsaturated and substituted or unsubstituted,

in a single-stage process under acidic reaction conditions in alcoholic solution or in the presence of a trialkylaluminum catalyst in an aprotic solvent in a ratio of the compound of the formula (II) to the compound of the formula (III) of 2:0.7-1.3.

6. A process for preparing unsymmetrical compounds of the formula (I) as claimed in claim 1 in which $R_1 \neq R_2$ in a two-stage process in which:

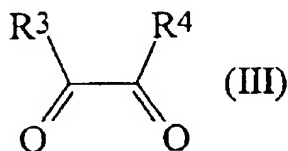
a) compounds of the formula (II)



where

R_5 and R_6 together with the N atom form a 5- or 6-membered ring in which one or more of the $-CH-$ or $-CH_2-$ groups may be replaced by appropriate heteroatom groups and which may be saturated or unsaturated and unsubstituted, substituted or fused with further carbocyclic or heterocyclic 5- or 6- membered rings which may in turn be saturated or unsaturated or substituted or unsubstituted,

are reacted in a first step with 1,2-diketo compounds of the formula (III)



where

R_3, R_4 are, independently of one another, H or alkyl, aryl or cycloalkyl radicals

or

R3 and R4 together with the two carbonyl carbon atoms form a carbocyclic or heterocyclic 5- to 8-membered ring which may be saturated or unsaturated and unsubstituted, substituted or fused with further carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-membered rings which may in turn be saturated or unsaturated and substituted or unsubstituted,

in a ratio of the compounds of the formula (II) to the compounds of the formula (III) of 1:0.8-1.2 under acidic conditions in alcoholic solution to form the corresponding monoimine and the solvent is subsequently removed under reduced pressure,

and

b) the monoimine is reacted in a second step with compounds of the formula (II) which are different from the compounds of the formula (II) used in step a), or with compounds of the formula (IV)



where R7 and R8 are, independently of one another, alkyl, aryl or cycloalkyl radicals, or

with amines of the formula (V)

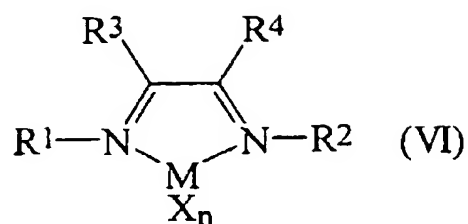


where

R13 is an alkyl radical, an aryl radical or a cycloalkyl radical,

in an aprotic solvent, in the presence of a trialkylaluminum catalyst, in a ratio of the monoimine to a compound of the formula (II) of the formula (IV) or (V) of 1:0.8-1.2.

7. A compound of the formula (VI),



5

where the symbols having the following meanings:

R¹ is a radical of the formula NR⁵R⁶,

10 R² is a radical of the formula NR⁵R⁶ or an alkyl, aryl or cycloalkyl radical,

15 R⁵ and R⁶ together with the N atom form a 5-, 6- or 7-membered ring in which one or more of the -CH- or -CH₂- groups may be replaced by appropriate heteroatom groups and which may be saturated or unsaturated and unsubstituted, substituted or fused with further carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-membered rings which may in turn be saturated or unsaturated or substituted or unsubstituted,

20

and

R³, R⁴ are, independently of one another, H or alkyl, aryl or cycloalkyl radicals

25

or

30 R³ and R⁴ together with the two imine carbon atoms form a carbocyclic or heterocyclic 5- to 8-membered ring which may be saturated or unsaturated and unsubstituted, substituted or fused with further carbocyclic or heterocyclic 5- or 6-

membered rings which may in turn be saturated or unsaturated and substituted or unsubstituted;

M is a transition metal of group 8, 9 or 10 of the Periodic Table of the Elements,

and

X is a halide or a C1-C6-alkyl radical;

n is the valence of the metal M.

8. A compound as claimed in claim 7, wherein M = Pd or Ni and n = 2 or 3.
9. A process for preparing compounds of the formula (VI) as claimed in claim 7 by reacting corresponding compounds of the formula (I) with salts of transition metals of groups 8, 9 and 10 of the Periodic Table of the Elements.
10. The use of a compound of the formula (VI) as claimed in claim 7 as catalyst in a process for the polymerization of unsaturated compounds.
11. A process for preparing polyolefins by polymerization of unsaturated compounds in the presence of an activator and a compound of the formula (VI) as claimed in claim 7 as catalyst.
12. A process as claimed in claim 11, wherein the catalyst is present in homogeneous form in solution or in heterogeneous form immobilized on a support in the polymerization.
13. A process as claimed in claim 11 or 12, wherein methylaluminumoxane or N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate is used as activator.
14. A process as claimed in any of claims 11 to 13, wherein an unsaturated compound or a combination of unsaturated compounds selected from among ethylene, C3-C20-monoolefins, cycloolefins and propylene is used.

15. A polyolefin which can be prepared by a process as claimed in any of claims 11 to 14.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenbur enbruck; Theodor-Heuss-Anlage 12 68165 Mannheim ALLEMAGNE <i>28 Monate JPER</i> <i>Frist: 20.01.2002</i>		<i>→ KO</i> PCT MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNGSBERICHTS (Regel 71.1 PCT)
Absendedatum (Tag/Monat/Jahr) 20.12.2001		
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990367PC		WICHTIGE MITTEILUNG
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09076	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 20/09/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		


1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Ambroa, J.R. Tel. +49 89 2399-8012
---	--



VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990367PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09076	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15/09/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 20/09/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07D207/50		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 09/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 20.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter vanVoorst tot Voorst, M Tel. Nr. +49 89 2399 8280 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-30 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-14 eingegangen am 05/12/2001 mit Schreiben vom 30/11/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/3-3/3 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09076

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

AD PUNKT V:

1. Die folgenden im Internationalen Recherchenbericht zitierte Dokumente wurden berücksichtigt.
D1: K. C. SATPATHY ET AL.: SYNTH. REACT. INORG. MET.-ORG. CHEM., Bd. 19, Nr. 10, 1989, Seiten 1049-58,
D2: K. C. SATPATHY ET AL.: J. INDIAN CHEM. SOC., Bd. 71, Nr. 10, Oktober 1994 (1994-10), Seiten 593-6,
D3: M. J. HEARN ET AL.: J. CHEM. ENG. DATA, Bd. 31, Nr. 2, 1986, Seiten 255-6,
D4: D. ENDERS ET AL.: ANGEW. CHEM., INT. ED. ENGL., Bd. 35, Nr. 19, 1996, Seiten 2261-3,
D5: J. EHLERS ET AL.: Z. ANORG. ALLG. CHEM., Bd. 560, 1988, Seiten 80-92, Leipzig
D6: DE 26 48 970 A (DYNAMIT NOBEL AG)
D7: W. KLÖTZER ET AL.: MONATSH. CHEM., Bd. 96, Nr. 6, 1965, Seiten 1731-8,
D8: WO 98 03521 A (BEEK JOHANNES A M VAN; TURNER HOWARD (US); BOUSSIE THOMAS (US); GO)
D9: WO 96 23010 A (UNIV NORTH CAROLINA; DU PONT (US)) in der Anmeldung erwähnt
D10: WO 98 03559 A (DU PONT)
D11: WO 99 32226 A (PHILLIPS PETROLEUM CO; EILERTS NANCY W (US); HAWLEY GIL R (US))
D12: WO 99 15569 A (PHILLIPS PETROLEUM CO)
D13: L. K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 118, Nr. 1, 1996, Seiten 267-8, in der Anmeldung erwähnt
D14: L. K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 117, Nr. 23, 1995, Seiten 6414-5, in der Anmeldung erwähnt
D15: S. A. SVEJDA ET AL.: ORGANOMETALLICS, Bd. 18, Nr. 1, 1999, Seiten 65-74,
D16: GB-A-2 314 518 (SUMITOMO CHEMICAL CO)
D17: H. TOM DIECK ET AL.: Z. NATURFORSCH., Bd. 36b, 1981, Seiten 823-32, in der Anmeldung erwähnt
D18: C. N. ELGY ET AL.: INORG. CHIM. ACTA, Bd. 57, Nr. 1, 1982, Seiten 21-4,

D19: L. MARESCA ET AL.: J. CHEM. SOC., DALTON TRANS., Nr. 15, 1975,
Seiten 1601-5.

2. Gegenüber dem in Internationalen Recherchenbericht zitierten Stand der Technik erweist sich der Anmelungsgegenstand als neu, nachdem in keinem der aufgeführten Dokumente 1,2-Diimine, worin R^3 und R^4 gemeinsam einen zyklischen Rest bilden, offenbart sind.

Der Anmelungsgegenstand der Ansprüche 1-14 scheint daher die Erfordernisse von Artikel 33(2) PCT zu erfüllen.

3. Nächster Stand der Technik umfaßt die in der D5 offenbarten Chelathydrazon-Molybdäntetracarbonyl-Verbindungen, die als Katalysatoren verwendet werden können und die sich im Falle der Verbindungen 10 und 11 durch das Zentralmetall und den R^3 und R^4 entsprechenden Substituenten, i.e. H oder Methyl, von den beanspruchten Komplexen unterscheiden.

Die zu lösende Aufgabe wird darin gesehen, weitere Katalysatoren mit einem späten Übergangsmetall als Zentralmetall für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen bereitzustellen. Diese Aufgabe untergliedert sich in die Bereitstellung eines Ligandensystems für diesen Katalysator, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Ligandensystems und die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung des entsprechenden Katalysators.

Der Anmelder hat in den Tabellen 1 und 2 Polymerisationen und Polymeranalysen einiger anmeldungsgemäßer Nickel-Katalysatoren im Vergleich mit einem aus D14 bekannten Katalysator gezeigt, der sich von den beanspruchten Komplexen dadurch unterscheidet, daß er keine Stickstoff-Stickstoff-Bindung zwischen einem der Imin-Stickstoffatome und dem Rest R aufweist.

Die vorgeschlagenen Lösung der Aufgabe scheint auf einer erfinderischen Tätigkeit zu beruhen, da der Fachmann aufgrund der strukturellen Unterschiede der beanspruchten Verbindungen nicht erwarten konnte, daß die aus den 1,2-Diiminen der Formel (I) hergestellten Katalysatoren gut zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet sein würden, wobei Polymere mit hohem Molekulargewicht erhalten werden können.

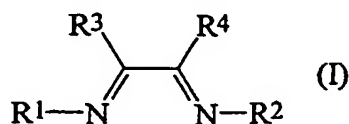
Der Gegenstand der Ansprüche 1-14 scheint daher die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT zu erfüllen.

4. Hinsichtlich Artikels 33(4) PCT bestehen keine Einwände für die Ansprüche 1-14.

geänderter Satz von Patentansprüchen

PATENTANSPRÜCHE

1. 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I)



in der die Symbole die folgende Bedeutung haben

- R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,
- R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,
- R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

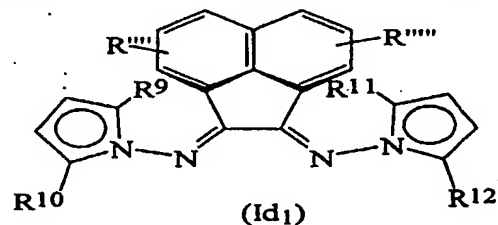
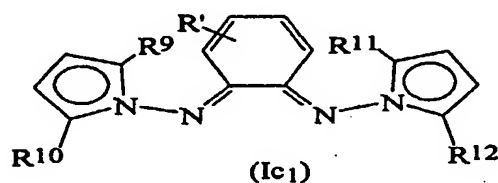
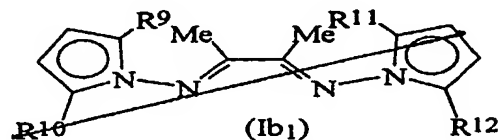
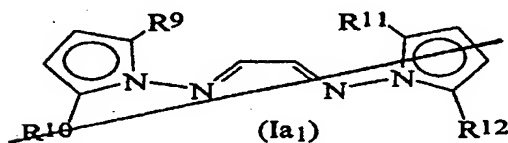
und

~~R^3, R^4 unabhängig voneinander H-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,~~

~~oder~~

- R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 Pyrrol- oder von Pyrrol abgeleitete Reste, worin eine oder mehrere -CH-Gruppen im Pyrrolring durch Stickstoff ausgetauscht sein können, sind, die unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein können.
3. Verbindungen nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrrol- oder von Pyrrol abgeleiteten Reste in der 2- und 5-Position mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen, die linear, verzweigt und mit Heteroatomen substituiert sein können, und/oder Arylgruppen, die unsubstituiert oder ihrerseits mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen, die heteroatomsubstituiert sein können, substituiert sind.
4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einer der allgemeinen Formeln ~~(Ia₁)~~, ~~(Ib₁)~~ (Ic₁) oder (Id₁):



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander C_1 - bis C_6 -Alkylreste bedeuten, und

R' , R'''' , R'''''' H, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten, angehören.

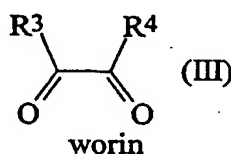
5. Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin $R^1 = R^2$ ist, durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

R^5 und R^6 gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

mit 1,2-Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III)



~~R^3, R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl oder Arylreste,~~

~~oder~~

R^3 und R^4 gemeinsam einen cyclischen Rest bilden, so daß, einschließlich der beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

in einem einstufigen Verfahren unter sauren Reaktionsbedingungen in alkoholischer Lösung oder unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse in einem aprotischen Lösungsmittel in einem Verhältnis der Verbindung der

allgemeinen Formel (II) zu der Verbindung der allgemeinen Formel (III) von 2 : 0,7 bis 1,3.

6. Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin $R^1 \neq R^2$ ist, in einem zweistufigen Verfahren, in dem:

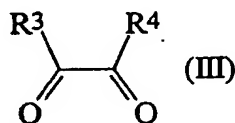
- a) in einer ersten Stufe Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

R^5 und R^6 gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der CH- oder CH_2 -Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

mit 1,2-Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin

~~R^3, R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,~~

~~oder~~

R^3 und R^4 gemeinsam einen cyclischen Rest bilden, so daß, einschließlich der beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder

6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

in einem Verhältnis der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (III) von 1 : 0,8 bis 1,2 unter sauren Bedingungen in alkoholischer Lösung zu dem entsprechenden Monoimin umgesetzt werden und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt wird,

und

- b) das Monoimin in einer zweiten Stufe mit Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die sich von den in Stufe a) eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) unterscheiden, oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



worin R^7 und R^8 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sind, oder

mit Aminen der allgemeinen Formel (V)

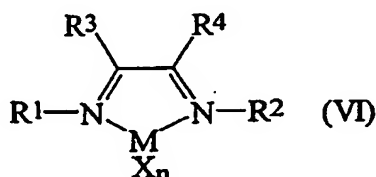


worin

R^{13} ein Alkyl-, ein Aryl- oder ein Cycloalkylrest ist,

in aprotischer Lösung unter Aluminiumtrialkylkatalyse in einem Verhältnis des Monoimins zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) oder der allgemeinen Formel (IV) oder (V) von 1 : 0,8 bis 1,2 umgesetzt wird.

7. Verbindungen der allgemeinen Formel (VI),



worin die Symbole die folgende Bedeutung haben

R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,
 R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl-
oder Cycloalkylreste,

R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-
gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder
-CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt
sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert,
substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder
heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die
ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder
unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

und-

~~R^3, R^4 unabhängig voneinander H-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder
Arylreste,~~

~~oder-~~

R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, ein-
schließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein
carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-
gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt
und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren
carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-
gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt
und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert
sein kann;

M Übergangsmetall der Gruppe 8, 9 oder 10 des Perioden-
systems der Elemente,

und

X ein Halogenid oder ein C₁- bis C₆-Alkylrest;

n Wertigkeit des Metalls M.

8. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß $M = Pd$ oder Ni ist und $n = 2$ oder 3 .
9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7, durch Umsetzung von entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit Übergangsmetallsalzen von Metallen der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente.
10. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7 als Katalysatoren in einem Verfahren zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen.
11. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines Aktivators und einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7 als Katalysator.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in der Polymerisation homogen in Lösung oder heterogen auf einen Träger immobilisiert vorliegt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß Methylaluminoxan oder N, N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat als Aktivator eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine ungesättigte Verbindung oder eine Kombination ungesättigter Verbindungen ausgewählt aus Ethylen, C_3 - bis C_{20} -Monoolefinen, Cycloolefinen und Propylen eingesetzt wird.
- ~~15. Polyolefin, herstellbar in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14.~~

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. März 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/21586 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 207/50,
209/86, 295/22, C07F 15/04, 15/00, C08F 10/00, 4/26

Limburgerhof (DE), MICKLITZ, Wolfgang [DE/DE];
Maconring 22, 67434 Neustadt (DE) ✓ BILDSTEIN,
Benno [AT/AT]; Hoettinger Au 72/17, A-6020 Innsbruck
(AT). AMORT, Christoph [IT/IT]; St. Pauls Nr. 57,
I-39030 Rodeneck (IT).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09076 ✓

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. September 2000 (15.09.2000) ✓ (74)

Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, KR, US.

(30) Angaben zur Priorität:

199 44 993.7 20. September 1999 (20.09.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GONIOUKH, Andrei
[RU/DE]; Salierstrasse 11, 67373 Dudenhofen (DE).
✓ KRISTEN, Marc, Oliver [DE/DE]; Römerweg 15, 67117

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METALLO-ORGANO CATALYST FOR POLYMERIZING UNSATURATED COMPOUNDS ✓

(54) Bezeichnung: METALLORGANISCHE KATALYSATOREN FÜR DIE POLYMERISATION UNGESÄTTIGTER VERBIN-
DUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to 1,2-di-imines with at least one nitrogen-heterocyclic ligand which is bonded to at least one of the two imine nitrogen atoms by a nitrogen atom; and to a method for producing said 1,2-di-imines. The invention also relates to metal complexes of these 1,2-di-imines with transition metals of groups 8, 9 or 10 of the periodic table, to a method for producing the same and to the use of the metal complexes as catalysts in a method for polymerizing unsaturated compounds. Finally, the invention relates to a method for producing polyolefins by polymerizing unsaturated compounds in the presence of an activator and a catalyst in the form of the metal complex.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft 1,2-Diimine mit mindestens einem über ein Stickstoffatom an mindestens eines der beiden Imin-Stickstoffatome gebundenen Stickstoffheterocyclischen Liganden, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Des weiteren betrifft die Erfindung Metallkomplexe dieser 1,2-Diimine mit Übergangsmetallen der Gruppen 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Metallkomplexe als Katalysatoren in einem Verfahren zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines Aktivators und des Metallkomplexes als Katalysator.

WO 01/21586 A1

Metallorganische Katalysatoren für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen

5

Die Erfindung betrifft 1,2-Diimin-Verbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung, Katalysatoren mit 1,2-Diimin-Liganden, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Einsatz in der Polymerisation ungesättigter Verbindungen.

Es besteht großes Interesse an der Entwicklung neuartiger Familien von Katalysatoren für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen, um eine bessere Kontrolle über die Eigenschaften von Polyolefinen oder weitere neuartige Produkte zu erhalten.

Insbesondere der Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren mit späten Übergangsmetallen (insbesondere Übergangsmetallen der Gruppen 7, 8, 9 und 10 des Periodensystems der Elemente) ist, aufgrund deren Eigenschaft, Heteroatom-Funktionalitäten zu tolerieren, interessant. Nachteilig ist jedoch, daß die Übergangsmetallkatalysatoren mit späten Übergangsmetallen im Gegensatz zu den Übergangsmetallkatalysatoren mit frühen Übergangsmetallen (insbesondere Übergangsmetallen der III. bis V. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente), aufgrund von konkurrierender β -Hydrideliminierung, häufig zu Dimerisierung bzw. Oligomerisierung von ungesättigten Verbindungen neigen.

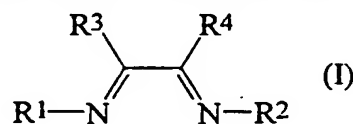
Aus dem Stand der Technik sind Übergangsmetallkatalysatoren später Übergangsmetalle bekannt, die zur Polymerisation von ungesättigten Verbindungen geeignet sind.

In V. C. Gibson et al., Chem. Commun. 1998, 849-850 und M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049-4050, sind neue Olefin-Polymerisationskatalysatoren auf Basis von Fe(II) und Co(II) offenbart. Diese Katalysatoren tragen 2,6-Bis(imino)pyridyl-Liganden, die an den Iminostickstoffatomen arylsubstituiert sind, und zeigen hohe Aktivitäten in der Polymerisation von Ethylen. Das erhaltene Polyethylen ist im wesentlichen linear und das Molekulargewicht ist stark abhängig von den Substituenten am Arylrest.

H. tom Dieck, Z. Naturforsch. 1981, 36b, 823-832, beschreibt Bis(diazadien)nickel (0)-Komplexe mit aromatischen Substituenten am Stickstoffatom, sowie deren Konformationen in Abhängigkeit von den Substituenten am aromatischen Rest.

- 5 In M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6415-6415 werden Katalysatoren auf Basis von Pd(II) und Ni(II) für die Polymerisation von Ethylen und α -Olefinen beschrieben. Diese Katalysatoren tragen 1,2-Diimin-Liganden. Bei der Polymerisation von Ethylen und α -Olefinen werden damit Polymere mit hohem Molekulargewicht erhalten. In Abhängigkeit vom Ligandsystem, Metall, der
- 10 Temperatur und dem Druck kann die Verzweigung von mit diesen Katalysatoren hergestelltem Polyethylen von stark bis wenig verzweigt eingestellt werden. Gemäß M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 267-268, ist mit diesen Katalysatoren mit Pd(II) als Metall auch die Copolymerisation von Ethylen und Propylen mit funktionalisierten Vinylmonomeren möglich.
- 15 WO 96/23010 betrifft Verfahren zur Polymerisation und Copolymerisation von Olefinen wie Ethylen, acrylischen Olefinen und anderen. Als Katalysatoren werden Übergangsmetallverbindungen mit Metallen aus der Gruppe Ti, Zr, Sc, V, Cr, Seltenerdmetallen, Se, Co, Ni und Pd eingesetzt. Als Ligandsysteme werden Diimin-Ligandsysteme, insbesondere 1,2-Diimin-Ligandsysteme, offenbart.
- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Katalysator mit einem Übergangsmetall der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente (spätes Übergangsmetall) als Zentralmetall für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen bereitzustellen. Diese Aufgabe untergliedert sich in die Bereitstellung eines Ligandsystems für diesen Katalysator, sowie ein Verfahren
- 25 zur Herstellung dieses Ligandsystems und die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung des entsprechenden Katalysators.

Diese Aufgabe wird gelöst durch 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I),



- 30 in der die Symbole die folgende Bedeutung haben:

R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,

- R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,
- R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,
- und
- R^3 , R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste oder
- R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann.
- Die erfindungsgemäßen 1,2-Diimine zeichnen sich dadurch aus, daß sie mindestens eine Stickstoff-Stickstoff-Bindung zwischen mindestens einem der beiden Imin-Stickstoffatome und mindestens dem Rest R^1 aufweisen.
- Diese Verbindungen sind insbesondere als Ligandsysteme zur Herstellung von neuartigen, effizienten Katalysatorsystemen zur Polymerisation oder Copolymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet. Diese neuen Liganden sind leicht herstellbar und ermöglichen eine große Variationsbreite der Reste. Damit ist dieses System sehr variabel und erlaubt das Maßschneidern von Ligand- und Komplexsystemen für verschiedene Einsatzzwecke.
- Vorstehend und im Folgenden sind unter Alkylresten im allgemeinen lineare oder verzweigte C₁- bis C₂₀-Alkylreste zu verstehen, bevorzugt C₁- bis C₁₀-Alkylreste, besonders bevorzugt C₁-bis C₈-Alkylreste. Diese Alkylreste können

heteroatoms substituiert sein. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Trifluormethyl- und Trimethylsilylreste.

Unter Arylresten sind im allgemeinen unsubstituierte und substituierte C₆- bis C₂₀-Arylreste zu verstehen, bevorzugt C₆- bis C₁₄-Arylreste, die einfach oder mehrfach substituiert sein können, ganz besonders bevorzugt sind mit C₁- bis C₆-Alkylresten substituierte C₆- bis C₁₀-Arylreste wie 4-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2-tert.-Butylphenyl, 2,6-Di(tert.-butyl)phenyl oder 2-i-Propyl-6-methylphenyl. Die Arylreste können auch mit Heteroatomen, z.B. mit F substituiert sein.

10 Unter Cycloalkylresten sind im allgemeinen C₃- bis C₈-Cycloalkylreste zu verstehen (die Zahl der Kohlenstoffatome bezieht sich dabei auf die Kohlenstoffatome im Cycloalkylring), die unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Alkyl- oder Arylresten substituiert sein können. Bevorzugt sind C₃- bis C₆-Cycloalkylreste.

15 Gemäß der vorliegenden Erfindung können R⁵ und R⁶ gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können. Geeignete Heteroatomgruppen sind darin bevorzugt -N- bzw. -NH-Gruppen. Besonders bevorzugt sind keine bis 3 -CH- oder -CH₂-Gruppen durch -N- oder -NH-Gruppen ersetzt.

20 Der 5-, 6- oder 7-gliedrige Ring kann gesättigt oder ungesättigt sein. Dabei kann der Ring ein- oder mehrfach ungesättigt sein. Bevorzugt sind ungesättigte 5-gliedrige Ringe. Unter ungesättigten Ringen sollen auch, im Falle der 5-gliedrigen Ringe, aromatische Ringe wie unsubstituierte oder substituierte Pyrrolreste, die besonders bevorzugt sind, verstanden werden.

25 Der 5-, 6- oder 7-gliedrige Ring kann unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein.

30 Unter carbacyclischen Ringen sind solche Ringe zu verstehen, die ein reines Kohlenstoffgerüst aufweisen. In den heterocarbacyclischen Ringen sind ein- oder mehrere -CH₂- oder -CH- Gruppen durch Heteroatome, bevorzugt -NH- oder -N-

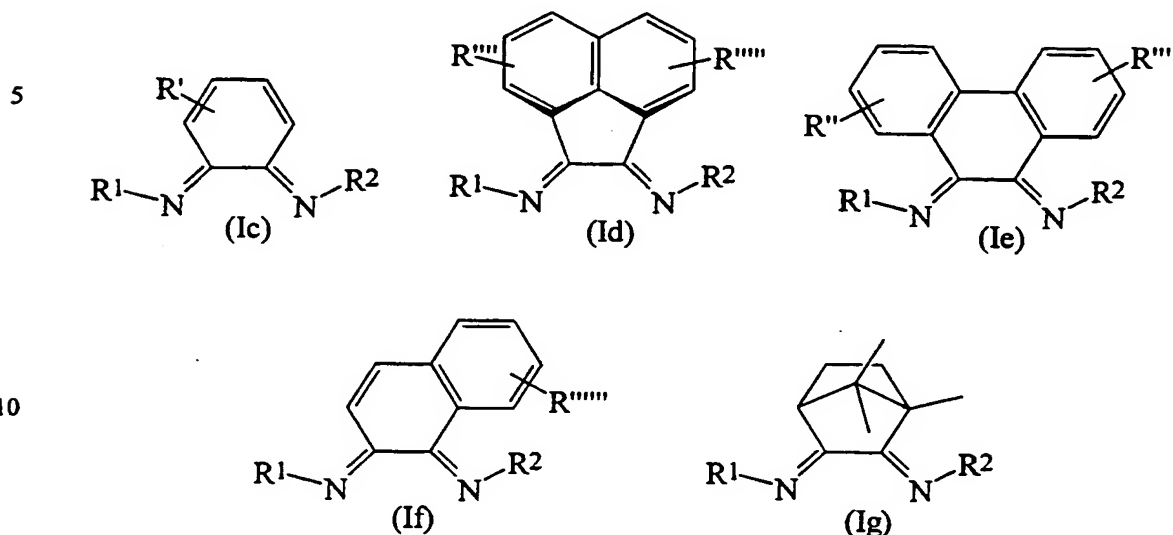
Gruppen, ersetzt. Besonders bevorzugt sind heterocarbacyclische Ringe mit einem Stickstoffatom im Ringsystem.

Als Substituenten in diesen carbacyclischen und heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen kommen die vorstehend genannten Alkyl-, Aryl oder Cycloalkylreste in Frage. Die Ringe können ein- oder mehrfach substituiert sein. Dabei ist eine 1- bis 3-fache Substitution bevorzugt. Das Ringsystem kann des weiteren ortho- oder ortho- und peri-anelliert sein. Bevorzugt ist das System ortho-anelliert, wobei besonders bevorzugt 1 bis 2 Phenylreste an den zentralen 5- oder 6-Ring anelliert sind wie Indol, Carbazol oder Derivate davon.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Ring 5-gliedrig. Ganz besonders bevorzugt ist ein nicht anellierter 5-Ring, insbesondere ein Pyrrolrest oder ein von Pyrrol abgeleiteter Rest, worin keine, eine oder mehrere, bevorzugt 0 bis 3, besonders bevorzugt 0 oder 2, -CH-Gruppen im Pyrrolring durch Stickstoff ausgetauscht sein können. Beispiele dafür sind das Pyrrol- und das Triazol-System. Besonders bevorzugt sind Pyrrolreste oder von Pyrrol abgeleitete Reste, die in der 2- und 5-Position mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen, die linear, verzweigt und mit Heteroatomen substituiert sein können, und/oder Arylgruppen, die unsubstituiert oder ihrerseits mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen, die heteroatom-substituiert sein können, substituiert sind. Bevorzugte Substituenten in der 2- und 5-Position des Pyrrolrings sind Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Phenyl-, substituierte Arylreste, wie sie vorstehend definiert sind.

Gemäß der vorliegenden Erfindung können R³ und R⁴ in der allgemeinen Formel (I) unabhängig voneinander H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sein, wobei bevorzugte Reste vorstehend definiert sind, oder gemeinsam einen cyclischen Rest bilden, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring, bevorzugt ein 5- bis 6-gliedriger Ring, gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann.

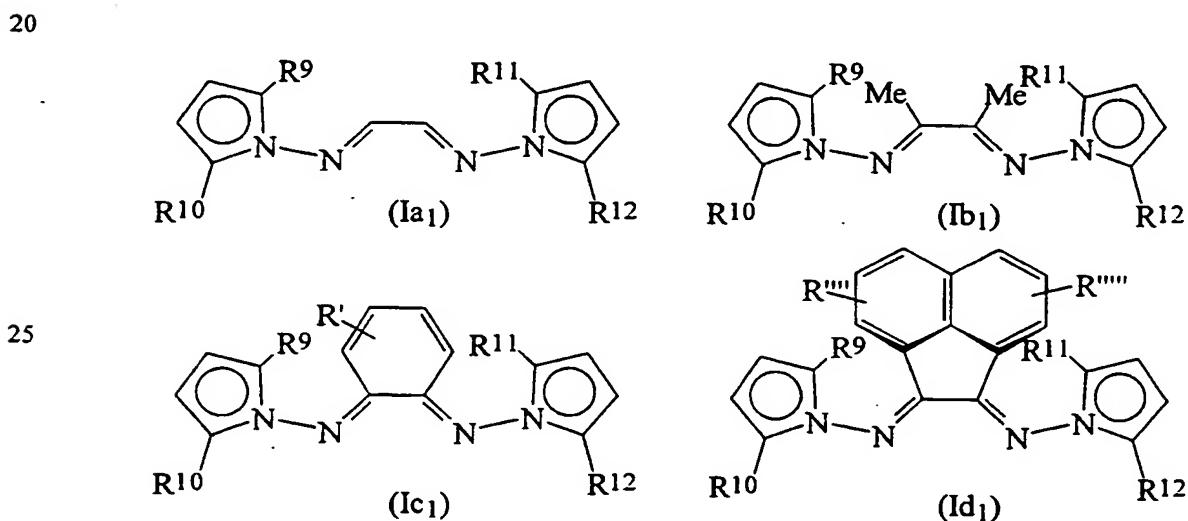
Bevorzugt sind R^3 und $R^4 = H$ (Ia), Methyl (Ib), oder bilden gemeinsam mit den Imin-Kohlenstoffatomen einen Ring, so daß Strukturen der Formeln (Ic) bis (Ig) gebildet werden:



15 in denen R' , R'' , R''' , R'''' , R''''' , R'''''' = H, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl, wie vorstehend definiert, sind,

oder sind Trifluormethyl (Ih), Phenyl (Ii) oder Furfuryl (Ij).

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in den Formeln (Ia₁), (Ib₁), (Ic₁) und (Id₁) angegebenen Bedeutungen haben;



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{20} -Alkylreste, die linear oder verzweigt sein können, bevorzugt C_1 - bis C_{10} -Alkylreste, besonders bevorzugt C_1 -bis C_8 -Alkylreste sind. Diese Alkylreste können
 5 heteroatomsubstituiert sein. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Trifluormethyl- und Trimethylsilylreste.

Die Reste R' , R'''' , R''''' sind H, Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste, wie bereits vorstehend definiert.

Die erfindungsgemäßen 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I)



worin

R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,

R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder
 15 Cycloalkylreste,

bedeuten und worin die anderen Symbole die vorstehenden Bedeutungen haben, werden im allgemeinen durch Kondensation der entsprechenden Aminoverbindungen mit 1,2-Diketoverbindungen hergestellt. Sie sind synthetisch sehr gut zugänglich und es ist möglich, eine große Zahl verschiedener
 20 Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in guten Ausbeuten zu synthetisieren.

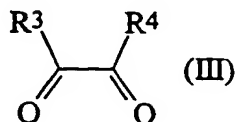
Dabei ist das bevorzugte Herstellverfahren abhängig von dem gewünschten 1,2-Diimin. Im Folgenden sind bevorzugte Ausführungsformen zur Herstellung von symmetrischen 1,2-Diimininen, worin $R^1 = R^2 = NR^5R^6$ ist, und unsymmetrischen Diimininen, worin $R^1 \neq R^2$ ist und R^2 ein Rest der allgemeinen Formel NR^5R^6 , der
 25 sich von dem in R^1 unterscheidet, oder ein Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylrest ist, beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden symmetrische 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I), worin $R^1 = R^2$ ist, durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

R^5 und R^6 die vorstehenden Bedeutungen haben,
mit 1,2-Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III) hergestellt,



5 worin

R^3, R^4 die vorstehenden Bedeutungen haben.

Das Verfahren ist einstufig und wird unter sauren Reaktionsbedingungen durchgeführt, bevorzugt unter Zugabe einer Säure, besonders bevorzugt Ameisensäure, in alkoholischer Lösung, bevorzugt in Methanol. Alternativ kann
10 das Verfahren unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse durchgeführt werden, wobei bevorzugt Trimethylaluminium eingesetzt wird, in einem aprotischen Lösungsmittel, bevorzugt in Toluol. Das Verhältnis der Verbindung der allgemeinen Formel (II) zu der Verbindung der allgemeinen Formel (III) beträgt 2 : 0,7 bis 1,3, bevorzugt 2 : 0,9 bis 1,1, besonders bevorzugt 2 : 1. Dabei ist die
15 Umsetzung unter sauren Bedingungen in Methanol/Ameisensäure im allgemeinen bevorzugt. Das Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure beträgt im allgemeinen 1 : 1 bis 1 : 5, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 3.

Im allgemeinen wird die Kondensation bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt, bevorzugt von 15 bis 80°C, besonders bevorzugt von 20 bis 40°C.
20 Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 20 Min. bis 48 h, bevorzugt 1 h bis 16 h, besonders bevorzugt 2 h bis 14 h. Die genauen Reaktionsbedingungen sind von den jeweils eingesetzten Verbindungen abhängig. Bei besonders voluminösen Resten in den Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III), die nur
25 langsam zu den gewünschten 1,2-Diiminen kondensieren, ist gegebenenfalls eine Umsetzung unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse in aprotischen Lösungsmitteln bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die unsymmetrischen 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I), worin $R^1 \neq R^2$ ist, in einem zweistufigen
30 Verfahren hergestellt, in dem:

a) in einer ersten Stufe Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



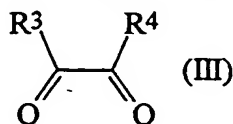
worin

R^5 und R^6 die vorstehenden Bedeutungen haben,

mit 1,2-Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III)

5

worin



R^3, R^4 die vorstehenden Bedeutungen haben,

10 in einem Verhältnis der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (III) von 1 : 0,8 bis 1,2, bevorzugt von 1 : 0,9 : 1,1, besonders bevorzugt von 1 : 1, unter sauren Bedingungen, bevorzugt unter Zusatz von Säuren, besonders bevorzugt Ameisensäure, in alkoholischer Lösung, bevorzugt in Methanol, zu dem entsprechenden Monoimin umgesetzt werden, das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt wird,

15

und

b) das Monoimin in einer zweiten Stufe mit Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die sich von den in Stufe a) eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) unterscheiden, oder

20 mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



worin R^7 und R^8 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sind, oder

mit Aminen der allgemeinen Formel (V)

25



worin

R^{13} ein Alkyl-, ein Aryl- oder ein Cycloalkylrest, wie vorstehend definiert, ist,

30

in aprotischer Lösung, bevorzugt in Toluol, unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse, bevorzugt mit Aluminiumtrimethyl als Katalysator, in einem

Verhältnis des Monoimins zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) oder der allgemeinen Formel (IV) oder (V) von 1 : 0,8 bis 1,2, bevorzugt von 1 : 0,9 bis 1,1, besonders bevorzugt von 1 : 1 umgesetzt wird.

5

Im allgemeinen wird die Kondensation in Stufe a) bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt, bevorzugt von 15 bis 80°C, besonders bevorzugt von 20 bis 40°C. Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 20 Min. bis 48 h, bevorzugt 1 h bis 16 h, besonders bevorzugt 2 h bis 14 h. Die genauen Reaktionsbedingungen sind von den jeweils eingesetzten Verbindungen abhängig. Die Stufe b) wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 100°C durchgeführt, bevorzugt von 20 bis 80°C, besonders bevorzugt von 30 bis 60°C. Die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen 20 Min. bis 48 h, bevorzugt 1 h bis 16 h, besonders bevorzugt 2 h bis 7 h. Die genauen Reaktionsbedingungen sind wiederum von den jeweils eingesetzten Verbindungen abhängig.

Besonders bevorzugt werden als Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

R^5 und R^6 die vorstehenden Bedeutungen haben,

Verbindungen eingesetzt, in denen die Gruppe NR^5R^6 ein Pyrrolrest oder ein von Pyrrol abgeleiteter Rest ist, der ganz besonders bevorzugt in der 2- und 5-Position mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen, die linear, verzweigt und mit Heteroatomen substituiert sein können, und/oder Arylgruppen, die unsubstituiert oder ihrerseits mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen, die heteroatoms substituiert sein können, substituiert ist. Bevorzugte Substituenten in der 2- und 5-Position des Pyrrolrings sind Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-, Phenyl-, substituierte Arylreste, wie sie vorstehend definiert sind.

Solche N-Amino-Pyrrole können beispielsweise durch das folgende zweistufige Verfahren erhalten werden:

i) Umsetzung eines geeigneten 1,2-Diketons mit einer äquivalenten Menge Acetylhydrazin oder Benzoyloxycarbonylhydrazin in Anwesenheit einer katalytischen Menge Säure, bevorzugt p-Toluolsulfonsäure, in einem inerten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Toluol, zu dem

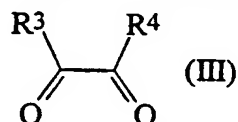
entsprechenden Acetyl- oder Benzoyloxycarbonyl-geschützten N-Amino-Pyrrol;

- ii) Hydrolyse des geschützten N-Amino-Pyrrols mit einem Überschuß Base, bevorzugt mit Kaliumhydroxid, in einem hochsiedenden inerten organischen Lösungsmittel, bevorzugt in Ethylenglycol, zu dem entsprechenden freien N-Amino-Pyrrol.

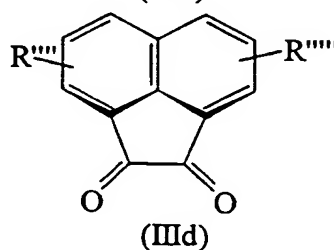
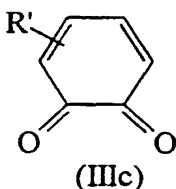
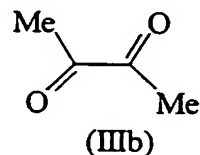
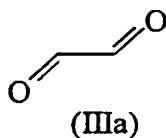
Die anschließende Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise.

Figur 1 zeigt exemplarisch die Synthese von 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrolen.

- Als 1,2 Diketoverbindungen werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Verbindungen der allgemeinen Formel (III) eingesetzt:

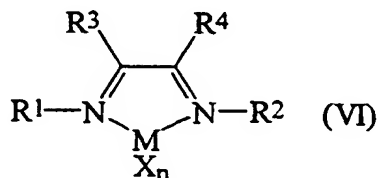


- in der R^3 und R^4 die vorstehende Bedeutung haben. Bevorzugt eingesetzte 1,2-Diketoverbindungen sind Glyoxal (IIIa), Butan-2,3-dion (IIIb), allgemein aromatische ortho-Chinone (IIIc), Acenaphthenchinon und Derivate davon (IIId), Phenanthrenchinon und Derivate davon (IIIe), 1,2(β)-Naphthochinon und Derivate davon (IIIf), Campherchinon (+/-, 1R, 1S) (IIIg) sowie 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-butandion (IIIh), Benzil (IIIi) und Furil (IIIj). Besonders bevorzugt werden Carbonylverbindungen der allgemeinen Formeln (IIIa), (IIIb), (IIIc) oder (IIId) eingesetzt,



- in denen R' , R'''' , R''''' = H, Alkyl oder Aryl, wie vorstehend definiert, bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind als Liganden für Katalysatoren, die zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen eingesetzt werden können, geeignet. Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Verbindungen als Liganden für Katalysatoren mit einem Metall der späten Übergangsmetalle, d.h. mit einem



Metall der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente geeignet. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der allgemeinen Formel (VI),

worin die Symbole die folgende Bedeutung haben

- R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,
- R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,
- R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,
- und
- R^3, R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,
- oder
- R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit

weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann;

M Übergangsmetall der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente,

und

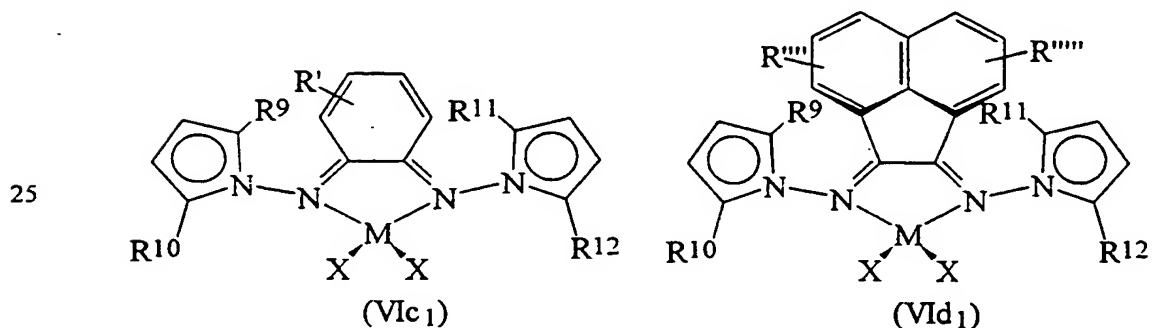
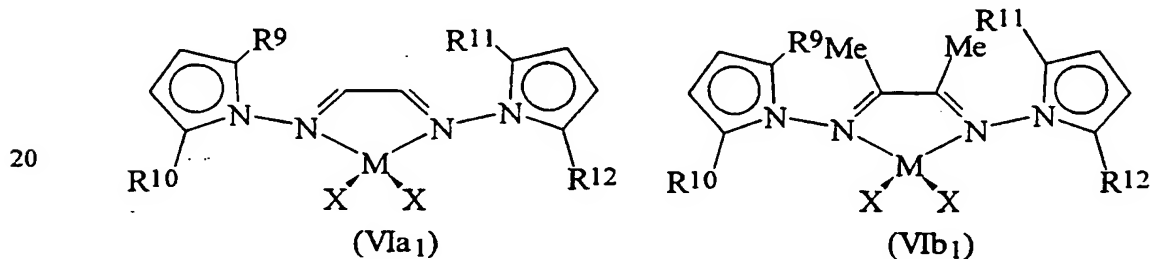
X ein Halogenid oder ein C₁- bis C₆-Alkylrest;

n Wertigkeit des Metalls M, bevorzugt 2 oder 3.

Das Übergangsmetall M der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente ist bevorzugt Pd, Co, Ni oder Fe. Besonders bevorzugt sind Pd und Ni. Die Liganden X können unabhängig voneinander Halogenid oder Alkylreste sein. Bevorzugt handelt es sich um Chlorid-, Bromid- oder Methylreste. Besonders bevorzugt ist als Gruppe MX₂: PdCl₂, Pd(Cl)CH₃, NiCl₂ oder NiBr₂.

Bevorzugte Reste R¹, R², R³ und R⁴ haben die vorstehend genannten Bedeutungen.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formeln (VIa) und (VIb):



in denen R' , R'''' , $R''''' = H$, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl, wie vorstehend definiert, bedeuten, und

5 worin

R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander C_1 - bis C_{20} -Alkylreste, die linear oder verzweigt sein können, bevorzugt C_1 - bis C_{10} -Alkylreste, besonders bevorzugt C_1 -bis C_8 -Alkylreste. Diese Alkylreste können heteroatomsubstituiert sind. Geeignete Alkylreste sind beispielsweise Methyl-, i-Propyl-, t-Butyl-,
10 Trifluormethyl- und Trimethylsilylreste,

und

MX_2 $PdCl_2$, $Pd(Cl)CH_3$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $NiBr_2$ oder $FeCl_2$,
 besonders bevorzugt $NiBr_2$ und $PdCl_2$ ist.

15 Diese Komplexe sind nach Aktivierung mit einem Aktivator (Cokatalysator) sehr aktiv in der Polymerisation ungesättigter Verbindungen. Sie sind leicht zugänglich und können in großer Variationsbreite hergestellt werden. Somit wird ein sehr variables System bereitgestellt, das das Maßschneidern von Komplexsystemen für den jeweils gewünschten Anwendungszweck erlaubt.

20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (V) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung der entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit Übergangsmetallsalzen von Metallen der Gruppen 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine als Ligand geeignete
25 Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Tetrahydrofuran (THF) oder Methylenchlorid, mit einem entsprechenden Metallsalz, z.B. $NiCl_2(DME)$ ($DME = 1,2$ -Dimethoxyethan), $NiBr_2(DME)_2$, $CoCl_2$, $PdCl_2(Benzonitril)_2$, $PdClMe(COD)$ ($COD = 1,5$ -Cyclooctadien) zusammengegeben. Das Molverhältnis von Ligand zu Metallsalz beträgt im
30 allgemeinen 1,5:1 bis 1:1,5, bevorzugt 1,2:1 bis 1:1,2, besonders bevorzugt ca. 1:1. Die Reaktionsmischung wird im allgemeinen bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 50°C, bevorzugt von Raumtemperatur bis 40°C, besonders

bevorzugt bei Raumtemperatur für im allgemeinen 0,5 Stunden bis 16 Stunden, bevorzugt 1 bis 6 Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 3 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt in üblicher Weise, z.B. durch Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum, Waschen des Rückstandes mit einem Lösungsmittel, in dem der Rückstand (Produkt) weitgehend unlöslich ist, z.B. mit Diethylether, gegebenenfalls Digerieren in einem unpolaren Lösungsmittel, z.B. Hexan, Abfiltrieren, Waschen und Trocknen.

Figur 2 und Figur 3 zeigen exemplarisch die Synthese von ausgewählten erfindungsgemäßen Liganden der allgemeinen Formel (I) und die Synthese daraus hergestellter ausgewählter Metallkomplexe.

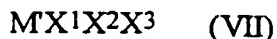
Die erfindungsgemäßen Metallkomplexe der allgemeinen Formel (V) sind leicht zugänglich und als Katalysatoren für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen geeignet. Sie zeichnen sich bei der Polymerisation bzw. Copolymerisation ungesättigter Verbindungen durch eine überraschend hohe Produktivität aus.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) als Katalysatoren in einem Verfahren zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit des erfindungsgemäßen Katalysators und eines Aktivators.

Es ist bekannt, daß die Strukturen von Polymeren und somit auch deren Eigenschaften und Verwendungszweck von dem in der Polymerisation eingesetzten Katalysator sowie den Reaktionsbedingungen während der Polymerisation abhängen. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren stellen somit eine Möglichkeit dar, neuartige Polymere mit spezifischen Eigenschaftsprofilen bereitzustellen.

Als Aktivatoren (Cokatalysatoren) sind insbesondere starke, neutrale Lewis-säuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen geeignet.

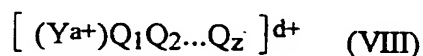
Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) bevorzugt,



in der die Symbole die folgende Bedeutung haben

- M' ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt B, Al oder Ga, besonders bevorzugt B,
- 5 X¹, X², X³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im Arylrest oder Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid stehen, bevorzugt für Halogenaryle, besonders bevorzugt für Pentafluorphenyl.
- 10 Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VII), in der X¹, X², X³ gleich sind, bevorzugt Tris(pentafluorphenyl)boran.
- Eine weitere bevorzugt als Aktivator (Cokatalysator) eingesetzte neutrale Lewissäure ist „R¹⁴AlO“ (Alkylaluminoxan), worin R¹⁴ ein C₁- bis C₂₅-Alkyl-, bevorzugt ein C₁- bis C₄-Alkylrest, besonders bevorzugt ein Methylrest (Methylaluminoxan) ist.
- 15

Geeignete ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII),



in der die Symbole die folgenden Bedeutungen haben

- 20 Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,
- Q₁ bis Q_z einfach negativ geladene Reste wie C₁- bis C₂₈-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im Aryl- und 1 bis 28 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, C₁- bis C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogenid, C₁- bis C₂₈-Alkoxy, C₆- bis C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen,
- 25
- a ganze Zahlen von 1 bis 6,
- 30 z ganze Zahlen von 0 bis 5,
- d Differenz von a-z, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylikation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierenden Gegenionen sind ebenfalls in WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist N,N-Dimethylanilinium.

Die Menge an Aktivator beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Katalysator (VI). Für Alkylaluminioxane, insbesondere Methylaluminioxan, beträgt die Menge an Aktivator im allgemeinen 50 bis 1000 Äquivalente, bevorzugt 100 bis 500 Äquivalente, besonders bevorzugt 100 bis 300 Äquivalente, bezogen auf den Katalysator (VI).

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren ist zur Herstellung von Homo- oder Copolymeren geeignet. Bevorzugt eingesetzte ungesättigte Verbindungen bzw. Kombinationen ungesättigter Verbindungen sind dabei ungesättigte Verbindungen ausgewählt aus Ethylen, C₃- bis C₂₀-Monoolefinen, Ethylen und C₃- bis C₂₀-Monoolefinen, Cycloolefinen, Cycloolefinen und Ethylen und Cycloolefinen und Propylen. Bevorzugte Cycloolefine sind Norbonen, Norbonadien und Cyclopenten.

Die vorstehend genannten Monomere können mit Monomeren, die eine Carbonylgruppe aufweisen, wie Estern, Carbonsäuren, Kohlenmonoxid und Vinylketonen copolymerisiert werden. Dabei sind die folgenden Kombinationen von ungesättigten Verbindungen bevorzugt: Ethylen und C₃- bis C₂₀-Monoolefine, Ethylen und ein Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Ethylen und eine Acrylsäure, Ethylen und Kohlenmonoxid, Ethylen, Kohlenmonoxid und ein Acrylatester oder eine Acrylsäure, insbesondere Methylacrylat sowie Propylen und Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat.

30

Je nach Reaktionsbedingungen und eingesetzten Monomeren ist es möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Homopolymere, statistische Copolymere oder Blockcopolymere zu erhalten.

Die Polymerisation wird unter allgemein üblichen Bedingungen in Lösung, z.B. als Hochdruckpolymerisation im Hochdruckreaktor oder Hochdruckautoklav, in Suspension oder in der Gasphase (z.B. GPWS-Polymerisationsverfahren) durchgeführt. Dabei ist eine Polymerisation in Lösung bevorzugt. Die
5 entsprechenden Polymerisationsverfahren können als Batch-Verfahren, halbkontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei die Vorgehensweisen aus dem Stand der Technik bekannt sind.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können in Form von Vollkatalysatoren oder Trägerkatalysatoren, in Abhängigkeit von den Polymerisations-
10 bedingungen, eingesetzt werden.

Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sind diese bei der Lösungspolymerisation homogen in der Lösung gelöst. Die Katalysatoren der allgemeinen Formel (VI) können dabei „in situ“ hergestellt und direkt, ohne vorherige Isolierung, in der Polymerisation eingesetzt werden.

15 Als Trägermaterialien werden bevorzugt feinteilige Feststoffe eingesetzt, deren Teilchendurchmesser im Bereich von im allgemeinen 1 bis 200 μm liegen, bevorzugt von 30 bis 70 μm .

Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Kieselgele, bevorzugt solche der Formel $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$, worin a für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 steht,
20 bevorzugt von 0 bis 0,5; es handelt sich also um Alumosilikate oder Siliciumdioxid. Derartige Produkte sind im Handel erhältlich, beispielsweise Silica Gel 332 von Grace oder ES 70x von Crosfield.

Diese Trägermaterialien können zur Entfernung von adsorbiertem Wasser einer thermischen oder chemischen Behandlung unterzogen werden oder calciniert
25 werden, wobei bevorzugt eine Behandlung bei 80 bis 200°C, besonders bevorzugt bei 100 bis 150°C, durchgeführt wird.

Andere anorganische Verbindungen wie Al_2O_3 oder MgCl_2 oder Mischungen, die diese Verbindungen enthalten, können ebenfalls als Trägermaterialien eingesetzt werden.

30 Die Katalysatoren können auch in Anwesenheit von Trägermaterial „in situ“ hergestellt werden.

Als Lösungsmittel sind insbesondere aprotische organische Lösungsmittel geeignet. Dabei können das Katalysatorsystem, die oder das Monomere und das Polymer in diesen Lösungsmitteln löslich oder unlöslich sein, die Lösungsmittel sollten jedoch nicht an der Polymerisation teilnehmen. Geeignete Lösungsmittel sind Alkane, Cycloalkane, ausgewählte halogenierte Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugte Lösungsmittel sind Hexan, Toluol und Benzol, besonders bevorzugt ist Toluol.

Die Polymerisationstemperaturen bei der Lösungspolymerisation liegen im allgemeinen in Bereichen von -20 bis 350°C, bevorzugt von 0 bis 350°C, besonders bevorzugt von +20 bis 100°C, ganz besonders bevorzugt von Raumtemperatur bis 80°C. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen 0,1 bis 3000 bar, bevorzugt 0,1 bis 2000 bar, besonders bevorzugt 1 bis 200 bar, ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 bar. Die Polymerisation kann in jeder für die Polymerisation ungesättigter Verbindungen geeigneten Apparatur durchgeführt werden.

Zur Kontrolle des Molekulargewichts der Polymere kann die Polymerisation in Anwesenheit von Wasserstoffgas durchgeführt werden, das als Kettentransferreagenz wirkt. Üblicherweise ist dabei das mittlere Molekulargewicht umso niedriger, je höher die Wasserstoffkonzentration ist.

Des weiteren können weitere in dem entsprechenden Polymerisationsverfahren übliche Hilfsmittel eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren eröffnet einen Zugang zu Polyolefinen mit neuartigen Strukturen und Eigenschaften. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Polymere, herstellbar nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

(Die Numerierung der Beispiolverbindungen ist unabhängig von der Numerierung der Verbindungen in der Beschreibung.)

Die Ligand- und Komplexsynthesen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen und Reagenzien waren entsprechend vorbereitet.

A Synthese der 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrole*Beispiel 1:*

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Benzoyloxycarbonyl-geschützten 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrole **2a-d** (Figur 1)

- 5 4-8 g der 1,4-Diketone **1a-d** wurden zusammen mit einem Äquivalent Benzoyloxycarbonylhydrazin und einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure in 80 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt. Nach 18 h wurde die Lösung abgekühlt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abgezogen. Die weiß kristallinen Rückstände wurden gepulvert und in einem geeigneten Lösungsmittelgemisch
10 (THF / Hexan 1 : 4 oder CHCl_3 / Hexan 1 : 5) unter Rückfluß erhitzt, so daß eine gesättigte Lösung entstand, aus der dann beim Abkühlen die Verbindungen **2a-d** auskristallisierten. Diese wurden filtriert und im Hochvakuum getrocknet.

Präparative und analytische Daten der Benzoyloxycarbonyl-geschützten 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrole:

15 Verbindung **2a**:

Ausbeute 85 %, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$, Smp: 104-108°C, ^1H NMR (CDCl_3): δ 1,97 (s 6H Methyl), 5,11 (s 2H $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5,67 (s 2H Pyrrol), 7,26 (s 5H Phenyl); MS: $\text{M}^+ = 224,5$ m/z.

Verbindung **2b**:

- 20 Ausbeute 88,6%, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, Smp: 118-121°C, ^1H NMR (CDCl_3): δ 1,18 (d 12H Methyl), 2,75 (m 2H $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5,20 (pd 2H $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5,84 (2H Pyrrol), 7,3 (m 5H Phenyl); MS: $\text{M}^+ = 166,5$ m/z.

Verbindung **2c**:

- 25 Ausbeute 78,1% $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$, Smp: 155-158°C, ^1H NMR (CDCl_3): δ 1,25/1,33 (18H t-Butyl), 5,24/5,15 (pd 2H $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 5,82/5,79 (pd 2H Pyrrol), 7,28 (s 1H NH), 7,4 (m 5H Phenyl); MS: $\text{M}^+ = 328$ m/z.

Verbindung **2d**:

- 30 Ausbeute 84,2%, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$, Smp.: 194-197°C, ^1H NMR (CDCl_3): δ 5,04/5,1 (pseudo d 2H $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 6,46 (s 2H Pyrrol), 7,01 (s 1 H NH), 7,1-7,5 (m 15 H Phenyl); MS: $\text{M}^+ = 368,5$ m/z.

Beispiel 2:

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur selektiven Abnahme der Benzoyloxycarbonyl-Schutzgruppe, Synthese der Aminopyrrole 3a-d (Figur 1):

- 5 5-15 g des geschützten Pyrrols 2a-d wurden mit 5 Äquiv. KOH in absolutem Dihydroxyethan (15-50 ml) auf 180°C erhitzt. Nach einer Stunde ließ man die Lösung abkühlen, gab wenig Wasser (4-10 ml) zu und kristallisierte die Pyrrole, 3a-d bei -5°C aus. Die weiß kristallinen Verbindungen wurden abfiltriert, zweimal mit Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Präparative und analytische Daten der 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrole:

10 Verbindung 3a:

Ausbeute 80,0%, $C_6H_{11}N_2$, Smp.: 40-45°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 2,10 (s 6H Methyl); 5,59 (s 2H Pyrrol); MS: $M^+ = 234,5$ m/z.

Verbindung 3b:

- 15 Ausbeute 95,4%, $C_{10}H_{18}N_2$, Smp.: 56-57°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1,25 (d 12 H Methyl), 3,05 (m 2H $\underline{CH}(CH_3)_2$), 5,73 (2H Pyrrol); MS: $M^+ = 166,5$ m/z.

Verbindung 3c:

Ausbeute 89,6%, $C_{12}H_{22}N_2$, Smp.: 66-68°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1,38 (s 18 H t-Butyl), 4,40 (s 2H NH_2), 5,73 (s 2H Pyrrol); MS: $M^+ = 194,5$ m/z.

Verbindung 3d:

- 20 Ausbeute 89,5%, $C_{16}H_{14}N_2$, Smp.: 217-219°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 4,69 (s 2H NH_2), 6,18 (s 2H Pyrrol), 7,1-7,6 (m 15 H Phenyl); MS: $M^+ = 194,5$ m/z.

**B Synthese der asymmetrisch und symmetrisch substituierten
Diimin-Liganden 4, 5, 6, 10**

25 *Beispiel 3:*

Synthese der symmetrisch substituierten Diiminliganden 4,5 (Figur 2)

1-2 g eines Aminopyrrols 3a oder 3b und 0,5 Äquiv. eines Diketons (Acenaphtenchinon oder 2,3-Butandion) wurden für 12 Stunden in einer Mischung aus Methanol/Ameisensäure 2:1 (gesamt 5 ml) gerührt. Die Lösungen

färbten sich nach kurzer Zeit hellgelb bzw. rot. Die Reaktionslösungen wurden langsam mit wenig Wasser verdünnt, für 1 Stunde weitergerührt und dann abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Wasser gewaschen und dann im Hochvakuum getrocknet.

5

Präparative und analytische Daten der symmetrisch substituierten Diiminliganden 4a, b und 5a, b:

Verbindung 4a:

Ausbeute 82%, $C_{16}H_{22}N_4$, Smp.: 108-112°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 2,10 (s 6H Methylpyrrol), 2,23 (s 6H Methyl-Diketon), 5,94 (s 2H Pyrrol); MS: $M^+ = 270$ m/z.

10

Verbindung 4b:

Ausbeute 74,5%, $C_{24}H_{38}N_4$, Smp.: 101-104°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1,18 (d 6H $CH(CH_3)$), 2,16 (s 6H Methyl-Diketon), 2,59 (m 4H $CH(CH_3)$), 5,94 (s 2H Pyrrol); MS: $M^+ = 382,5$ m/z.

15

Verbindung 5a:

Ausbeute 72,6%, $C_{24}H_{22}N_4$, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1,98 (s 12H Methylpyrrol), 5,93 (s 2H Pyrrol), 6,67 (d 2H) 7,41 (t 2H), 7,92 (d 2H) Acenaphtenchinon; MS: $M^+ = 366,5$ m/z.

Die Synthese der Verbindung 5b wurde fast analog den oben beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Nur wurde für die Reaktion ein Lösungsmittelgemisch aus Methanol/Ameisensäure 1:3 verwendet und für 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

20

Verbindung 5b:

Ausbeute 74,8%, $C_{32}H_{38}N_4$, Smp.: 254-256°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 4,13 (dxd 24H $CH(CH_3)$), 2,75 (m 4H $CH(CH_3)$), 6,06 (s 2H Pyrrol), 6,67 (d 2H) 7,54 (t 2H) 7,98 (d 2H) Acenaphtenchinon; MS: $M^+ = 382,5$ m/z.

25

Beispiel 4:

Synthese der asymmetrisch-substituierten Diiminliganden 6a, b (Figur 2)

Die Synthese der asymmetrisch substituierten Liganden erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurde unter sauren Bedingungen eine Aminkomponente, kondensiert und dann unter wasserfreien Bedingungen mit Trimethylaluminium als Hilfsreagenz die zweite Komponente.

- 5 100-300 mg der Aminopyrrole **3b** und **d** wurden mit einem Äquiv. Acenaphtenchinon in Methanol / Ameisensäure 1:3 für 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde dann im Hochvakuum abgezogen, so daß das Monoimin völlig säurefrei vorlag. Alle weiteren Reaktionsschritte wurden unter Argon mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.
- 10 Es wurde eine Lösung mit aktiviertem 2,6-Diisopropylanilin vorbereitet, indem 15,0 ml 2,6-Diisopropylanilin in abs. Toluol und 40,0 ml 2.0 M Trimethylaluminium in Toluol bei Raumtemperatur vorsichtig gerührt wurden. Die Lösung wurde solange auf 60°C erhitzt bis die Gasentwicklung nachließ. Nach dem Abkühlen wurde mit Toluol ein Gesamtvolumen von 100 ml eingestellt; die
- 15 resultierende Standardlösung war 0,80 M und wurde im Kühlschrank aufbewahrt. Zwei Äquiv. dieser Lösung wurden nun zu den oben hergestellten Monoiminien gegeben. Die roten Lösungen wurden für 5 Stunden bei 50°C gerührt. Nach Erkalten wurde mit 30%-iger Natronlauge vorsichtig hydrolysiert. Man extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit Methylenchlorid, trocknete die
- 20 organische Phase mit Natriumsulfat und entfernte das Lösungsmittel bei vermindertem Druck. Die Rohprodukte wurden zur Reinigung in einer Mischung aus Chloroform / Hexan umkristallisiert.

Präparative und analytische Daten der asymmetrisch substituierten Diiminliganden **6a**, **b**:

25 Verbindung **6a**:

Ausbeute 60,1%, $C_{34}H_{39}N_3$, Smp.: 274-276°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 0,94 0,96 1,02 1,05 1,19 1,21 1,22 1,23 (2xdxd 24H $CH(CH_3)$ Phenyl und Pyrrol), 2,76 2,97 (m 4H $CH(CH_3)$ Phenyl und Pyrrol), 6,04 (s 2H Pyrrol), 6,57 6,59 6,60 6,63 (2xd 2H) 7,34 7,50 (2xt 2H) 7,86 7,89 7,94 7,96 (2xd 2H) Acenaphtenchinon; MS: M^+ = 489,5 m/z.

30

Verbindung **6b**:

Ausbeute 65,1%, $C_{40}H_{35}N_3$, Smp.: 260-270°C, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 0,85 0,88 1,29 1,31 (dxd 24H $CH(CH_3)$ Pyrrol), 2,95 (m 4H $CH(CH_3)$ Pyrrol), 6,69 (s 2H

Pyrrol), 6,48 6,50 6,69 6,72 (2xd 2H), 7,44 7,30 (2xt 2H) 7,71 7,74 7,80 7,83 (2xd 2H) Acenaphtenchinon, 7,0-7,3 (m 10H Diphenylpyrrol); MS: $M^+ = 557,5$ m/z.

Beispiel 5: Synthese der symmetrisch substituierten Diiminliganden 10 (Figur 3)

- 5 Zur Synthese der Verbindung 10 b, c (Figur 3) wurden die Aminokomponenten (2-5 g N-Aminopiperidin und N-Aminocarbazol) in 20 ml absolutem Toluol gelöst und unter Argonatmosphäre ein Äquiv. Trimethylaluminium (2,0 M Lösung in Toluol) zugegeben. Diese Lösungen wurden 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt (10b) bzw. solange auf 60°C (10c) erhitzt, bis die Gasentwicklung nachließ. Nach
10 dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 0,25 Äquiv. Acenaphtenchinon zugegeben, wobei sich die Lösungen sofort rot färbten. Nach 4 Stunden bei 50°C wurden vorsichtig 100 ml Ether und 200 ml 20%ige wäßrige KOH-Lösung zugegeben, gut geschüttelt und die organischen Phasen abgetrennt. Diese wurden dann mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem
15 Druck abgezogen. Die roten Rückstände wurden aus Toluol / Hexan kristallisiert.

Verbindung 10b:

Ausbeute: 58,7%, $C_{22}H_{26}N_4$, 1H NMR ($CDCl_3$): δ 1,4-1,7 (m 12H), 3,4 (t 6H Piperidin -NCH₂-), 7,62 (m 2H) 8,22 (d 2H) 8,26 (d 2H) Acenaphtenchinon; MS: $M^+ = 346$ m/z.

- 20 Verbindung 10c:

Ausbeute: 47,6 %, $C_{36}H_{22}N_4$, 1H NMR ($CDCl_3$): 6,8-7,5 (m 14H), 7,7-8,2 (m 4H), 8,2-8,4 (m 4H); MS: $M^+ = 510,5$ m/z.

C Synthese der Nickelkomplexe

Beispiel 6:

- 25 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Nickelbromidkomplexe (Figur 2, 3)

- 50-200 mg der Verbindungen 4a, 5a, 5b, 6a, 6b und 10b wurden unter Argon mit einem Äquiv. $NiBr_2 \cdot DME$ bzw. $NiCl_2 \cdot DME$ in absolutem Methylenchlorid (20-80 ml) für mindestens 15 Stunden gerührt. Die Lösungen färbten sich schon
30 nach wenigen Minuten braun bis schwarz und der sich bildende Komplex fiel meist als brauner Niederschlag aus. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum

abgezogen, der braune Rückstand fein gepulvert und mehrmals mit absolutem Hexan (30 ml) digeriert. Durch Abdekantieren konnte die Hexanphase leicht entfernt werden; die Produkte 7a, 8a, 9b, 9a und 11b wurden im Hochvakuum getrocknet.

- 5 Nickelkomplex 8b konnte nicht auf die oben beschriebene Weise isoliert werden, sondern mußte mit der Reaktionslösung in den Polymerisationsversuchen eingesetzt werden.

Präparative und analytische Daten der Nickelkomplexe:

Verbindung 7a:

- 10 Ausbeute 58,3%, $C_{16}H_{22}N_4Br_2Ni$, braunes Pulver.

Verbindung 8a:

Ausbeute 60,1%, $C_{24}H_{22}N_4Br_2Ni$, braunes Pulver.

Verbindung 9a:

Ausbeute 84,2%, $C_{34}H_{39}N_3Br_2Ni$, braunes Pulver.

- 15 Verbindung 9b:

Ausbeute 44,6%, $C_{40}H_{35}N_3Br_2Ni$, braunes Pulver.

Verbindung 11b: Ausbeute 66,6%, $C_{22}H_{26}N_4Cl_2Ni$, schwarzes Pulver, NMR (DMSO d_6) paramagnetisch δ 2,5 (s breit 4H), 2,75 (s breit 8H) 3,95 (s breit 8H), 8,6-9,2 (m 6H) Acenaphtenchinon; MS: $M^+ = 476,5$ m/z.

- 20 Chemische Figuren siehe Anlage 1

D Polymerisationsversuche

Beispiel 7:

Homopolymerisation des Ethens mit isolierten Katalysatoren

250 ml trockenes Toluol werden in einem 500 ml Vierhalsglaskolben vorgelegt.

- 25 Nach der Zugabe von 28,9 mmol MAO (Methylaluminoxan) und 289 μ mol Katalysator 9a wird Ethen mit einem Durchsatz 40 l/h drucklos durch die Lösung durchgeblasen. Eine Polymerisationstemperatur von 50-55°C wird eingestellt. Nach 4,5 h wird die Polymerisation durch die Zugabe von HCl / MeOH abgebrochen.

Die Polymerisationsmischung wird im Scheidetrichter getrennt. Die toluolische Phase wird mit H₂O gewaschen und getrocknet. Nach Filtration über eine mit Aluminiumoxid (neutral) gefüllte Säule wird das Polymer mittels der Verdampfung des Toluols (75°C, 0,1 mbar, 3 h) abgetrennt.

- 5 Die Polymerisationsversuche mit den Katalysatoren 7a, 8a und 9b wurden analog durchgeführt. Konkrete Angaben sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Polymerisationsergebnisse und Strukturanalysen der Polymeren sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 8:

- 10 Homopolymerisation des Ethens mit einem "in situ" hergestellten Katalysator

250 ml Toluol werden in einem 500 ml Vierhalskolben vorgelegt. Nach der Zusammenführung von 14,3 mmol MAO (Methylaluminumoxan) und 143 µml einer über Nacht bei 22°C gerührten Mischung aus Ligand 5b und NiBr₂-DME-Komplex in Methylenchlorid wird Ethen mit einem Durchsatz von 40 l/h drucklos
15 durch die Lösung durchgeblasen. Die Polymerisationstemperatur wird auf 50 – 55°C eingestellt. Nach 4,5 Stunden wird die Polymerisation durch Zugabe von HCl / MeOH abgebrochen.

Die Polymerisationsmischung wird im Scheidetrichter getrennt. Die toluolische Phase wird mit H₂O gewaschen und getrocknet. Nach Filtration über eine mit
20 Aluminiumoxid (neutral) gefüllte Säule wird das Polymer mittels Verdampfung des Toluols (75°C, 0,1 mbar, 3 h) abgetrennt.

Die Polymerisationsergebnisse und Strukturanalyse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 9:

- 25 Homopolymerisation des Ethens mit [((Ar)N=C(An)-C(An)=N(Ar))NiBr₂] (Ar: 2,6-Diisopropylphenyl, An: Acenaphthen) als Katalysator (Vergleichsbeispiel 1) (M. Brookhart et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6415-6415)

250 ml trocknes Toluol werden in einem 500 ml Vierhalsglaskolben vorgelegt. Nach der Zugabe von 16 mmol MAO und 160 µmol [((Ar)N=C(An)-
30 C(An)=N(Ar))NiBr₂] wird Ethen mit einem Durchsatz 40 l/h drucklos durch die Lösung durchgeblasen. Die Polymerisationstemperatur wird auf 50-55°C eingestellt. Nach 4,5 h wird die Polymerisation durch die Zugabe von HCl/MeOH

abgebrochen. Die Mischung wird im Scheidetrichter getrennt. Die toluolische Phase wird mit H₂O gewaschen und getrocknet. Nach Filtration über eine mit Aluminiumoxid (neutral) gefüllte Säule wird das Polymer mittels der Verdampfung des Toluols (75°C, 0,1 mbar, 3 h) abgetrennt.

- 5 Die Polymerisationsergebnisse und Strukturanalyse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die folgenden Figuren zeigen:

- Figur 1: Synthese von 2,5-disubstituierten N-Aminopyrrolen
- Figur 2: Synthese der Liganden 4a, b; 5a, b; 6a, b und der Nickelkomplexe
10 7a; 8a, b; 9a, b
- Figur 3: Synthese der Liganden 10b, c und des Nickelkomplexes 11b

Tabelle 1: Polymerisationen mit Nickel-Katalysatoren

Katalysator	Vergleichs beispiel 1 ¹	9a	8b ²	8a	7a	9b		
Katalysatorkonzentration [μ mol]	160	289	143	43	51	25,8		
Methylaluminoxan (MAO)	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100		
Ethen-Zugabe [l/h]	40	40	40	40	40	40		
Lösungsmittel	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol		
Lösungsmittelmenge [ml]	250	250	250	250	250	250		
Polymerausstrag [g]	14,00	24,95	13,05	5,25	8,50	0,80		
Katalysatoraktivität [g PE / (mmol Kat.)]	87,5	86,3	91,3	122,1	166,7	31,0		

¹ Brookhart-Katalysator

² Katalysator wurde ohne Aufarbeitung „in situ“ eingesetzt

Tabelle 2: Polymeranalyse

Katalysator	Vergleichsbeispiel 1'	9a	8b ²	8a	7a	9b
Eta-Wert	2,24	1,5	2,51	0,28	0,21	3,66
<u>GPC-Analyse</u>						
M _w [g/mol]	252 698	129 004	208 210	9 595	10 452	409 672
M _n [g/mol]	90 388	19 399	80 995	3 250	3 702	26 021
Q	2,8	6,7	2,6	3,0	2,8	15,7
<u>NMR-Analyse</u>						
Methyl-Gruppen [CH ₃ /1000 C]	76,3	70,1	28,3	5,2	10,8	18,8
Ethyl-Gruppen [CH ₃ /1000 C]	16,9	12,1	2,8	0,7	1,5	1,6
Propyl-Gruppen [CH ₃ /1000 C]	7,2	-	1,7	-	0,8	-
Butyl-Gruppen [CH ₃ /1000 C]	7,1	6,0	2,0	-	-	-
Pentyl-Gruppen [CH ₃ /1000 C]	4,3	4,6	2,2	1,5	1,5	1,5
C ₆ und länger [CH ₃ /1000 C]	13,3	13,7	4,0	8,9	7,5	3,0
CH ₃ -gesamt	125,1	106,5	41,0	16,3	22,1	24,9

[CH ₃ /1000 C]									
<u>DSC-Analyse</u>									
T _g ³ [°C]	-62	-62	-29						

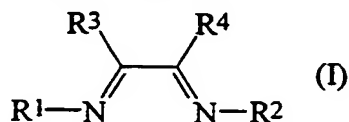
¹ Brookhart-Katalysator

² Katalysator wurde ohne Aufarbeitung „in situ“ eingesetzt

³ Glasatemperatur einer von 160°C aus schnell abgekühlten Probe; Einwaage ca. 13 mg; Heizrate 20°C/min.

PATENTANSPRÜCHE

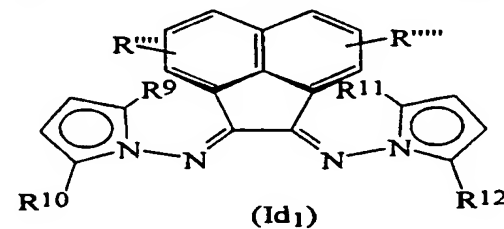
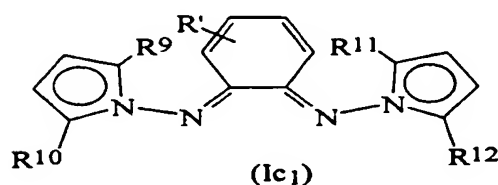
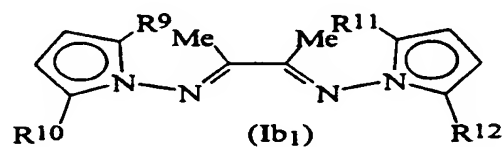
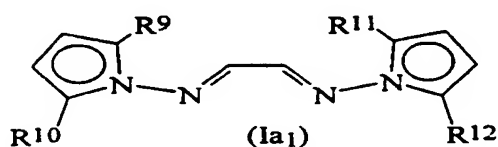
1. 1,2-Diimine der allgemeinen Formel (I)



in der die Symbole die folgende Bedeutung haben

- R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,
- R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,
- R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,
- und
- R^3, R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,
- oder
- R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 Pyrrol- oder von Pyrrol abgeleitete Reste, worin eine oder mehrere -CH-Gruppen im Pyrrolring durch Stickstoff ausgetauscht sein können, sind, die unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein können.
3. Verbindungen nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrrol- oder von Pyrrol abgeleiteten Reste in der 2- und 5-Position mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen, die linear, verzweigt und mit Heteroatomen substituiert sein können, und/oder Arylgruppen, die unsubstituiert oder ihrerseits mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen, die heteroatoms substituiert sein können, substituiert sind.
4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie einer der allgemeinen Formeln (Ia₁), (Ib₁), (Ic₁) oder (Id₁):



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander C_1 - bis C_6 -Alkylreste bedeuten, und

R' , R'''' , R'''''' H, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten, angehören.

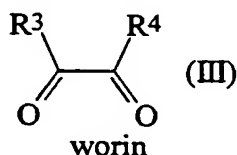
5. Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin $R^1 = R^2$ ist, durch Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin

R^5 und R^6 gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

mit 1,2-Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III)



R^3, R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,

oder

R^3 und R^4 gemeinsam einen cyclischen Rest bilden, so daß, einschließlich der beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

in einem einstufigen Verfahren unter sauren Reaktionsbedingungen in alkoholischer Lösung oder unter Aluminiumtrialkyl-Katalyse in einem aprotischen Lösungsmittel in einem Verhältnis der Verbindung der

allgemeinen Formel (II) zu der Verbindung der allgemeinen Formel (III) von 2 : 0,7 bis 1,3.

6. Verfahren zur Herstellung von unsymmetrischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, worin $R^1 \neq R^2$ ist, in einem zweistufigen Verfahren, in dem:

- a) in einer ersten Stufe Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

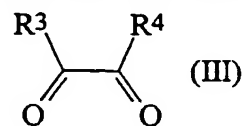


worin

R^5 und R^6

gemeinsam mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, in dem eine oder mehrere der CH- oder CH_2 -Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

mit 1,2-Diketoverbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin

R^3, R^4

unabhängig voneinander H, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,

oder

R^3 und R^4

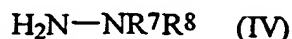
gemeinsam einen cyclischen Rest bilden, so daß, einschließlich der beiden Carbonyl-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder

6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,

in einem Verhältnis der Verbindungen der allgemeinen Formel (II) zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (III) von 1 : 0,8 bis 1,2 unter sauren Bedingungen in alkoholischer Lösung zu dem entsprechenden Monoimin umgesetzt werden und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt wird,

und

- b) das Monoimin in einer zweiten Stufe mit Verbindungen der allgemeinen Formel (II), die sich von den in Stufe a) eingesetzten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) unterscheiden, oder mit Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



worin R^7 und R^8 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste sind, oder

mit Aminen der allgemeinen Formel (V)

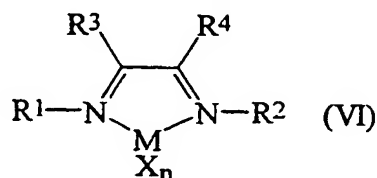


worin

R^{13} ein Alkyl-, ein Aryl- oder ein Cycloalkylrest ist,

in aprotischer Lösung unter Aluminiumtrialkylkatalyse in einem Verhältnis des Monoimins zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) oder der allgemeinen Formel (IV) oder (V) von 1 : 0,8 bis 1,2 umgesetzt wird.

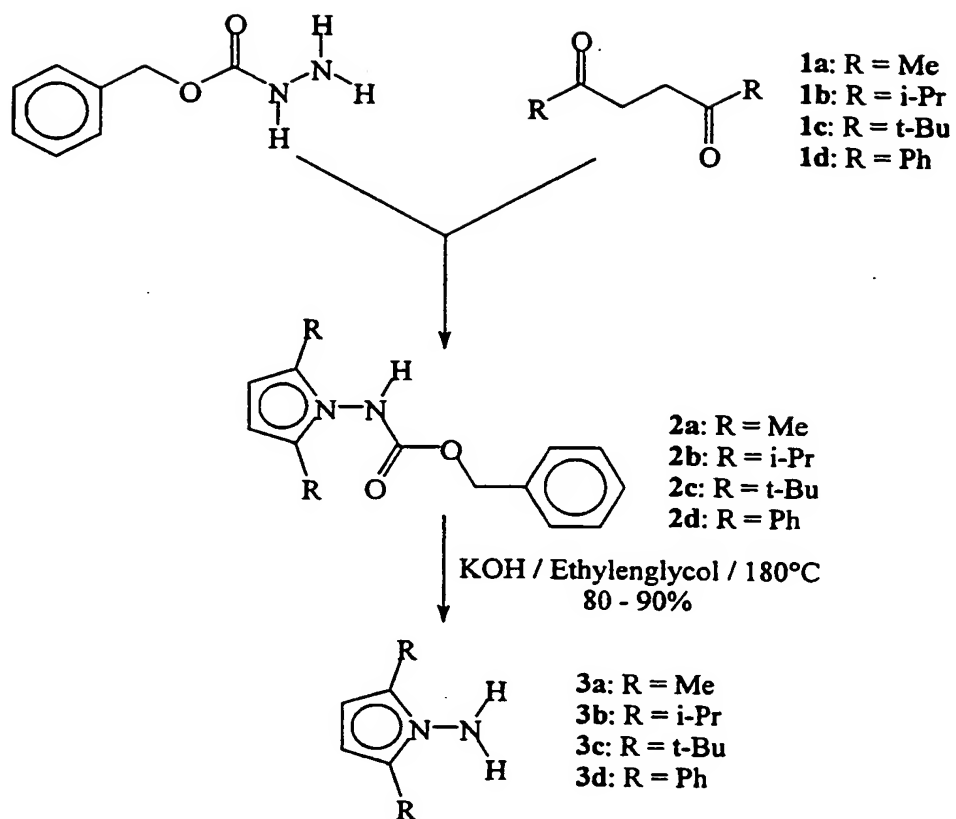
7. Verbindungen der allgemeinen Formel (VI),

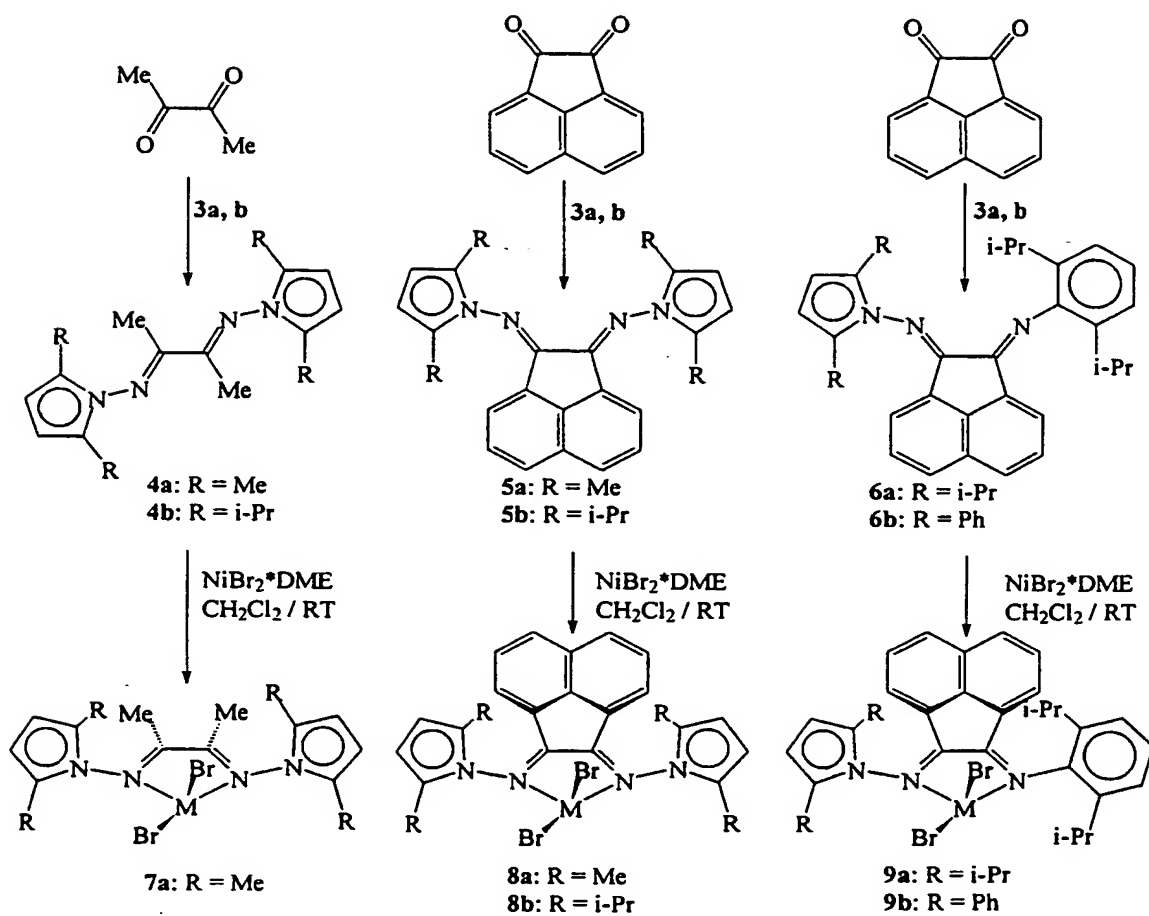


worin die Symbole die folgende Bedeutung haben

- R^1 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 ,
- R^2 Reste der allgemeinen Formel NR^5R^6 oder Alkyl-, Aryl- oder Cycloalkylreste,
- R^5 und R^6 bilden gemeinsam mit dem N-Atom einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring, in dem eine oder mehrere der -CH- oder -CH₂-Gruppen durch geeignete Heteroatomgruppen ersetzt sein können, der gesättigt, ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann,
- und-
- R^3, R^4 unabhängig voneinander H, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste,
- oder
- R^3 und R^4 bilden gemeinsam einen cyclischen Rest, so daß, einschließlich der beiden Imin-Kohlenstoffatome, ein carbacyclischer oder heterocarbacyclischer 5- bis 8-gliedriger Ring gebildet wird, der gesättigt oder ungesättigt und unsubstituiert, substituiert oder mit weiteren carbacyclischen oder heterocarbacyclischen 5- oder 6-gliedrigen Ringen, die ihrerseits gesättigt oder ungesättigt und substituiert oder unsubstituiert sein können, anelliert sein kann;
- M Übergangsmetall der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente,
- und
- X ein Halogenid oder ein C₁- bis C₆-Alkylrest;
- n Wertigkeit des Metalls M.

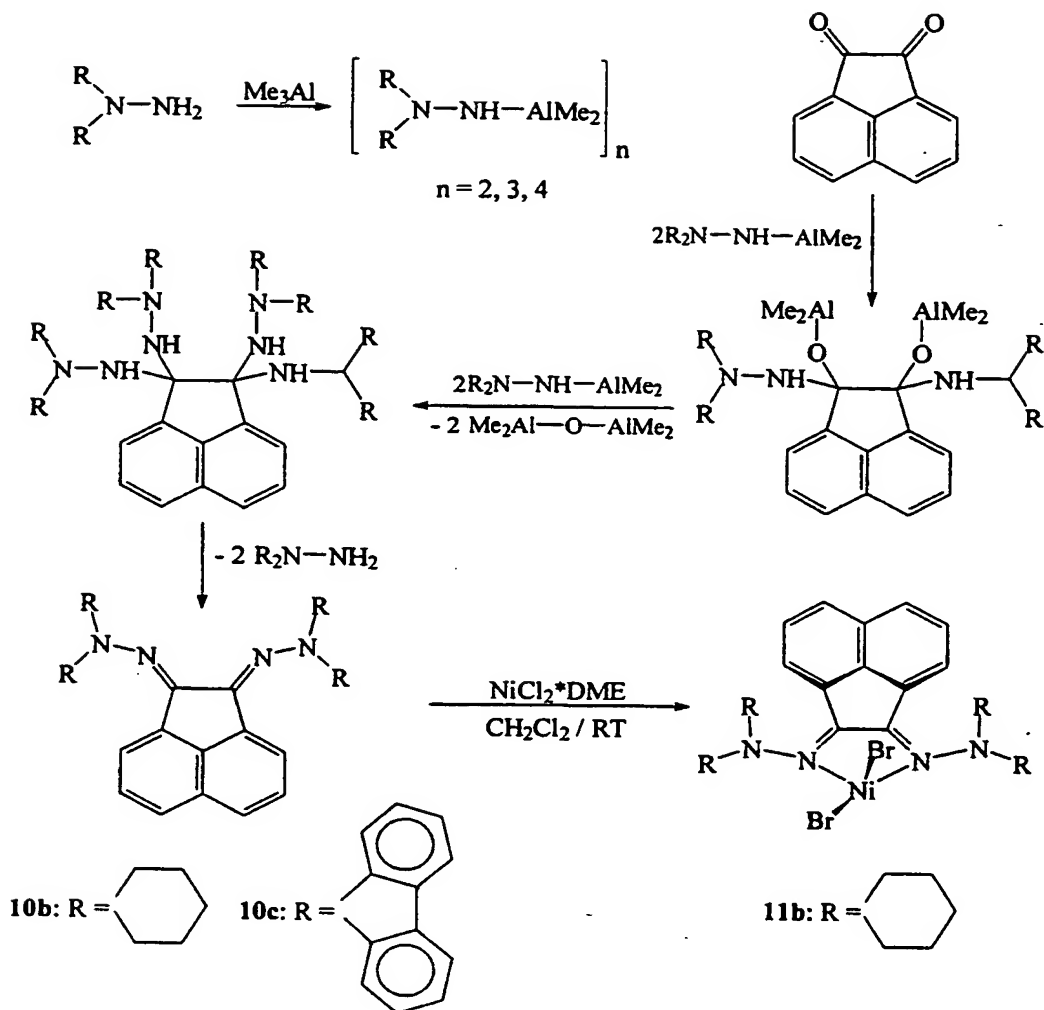
8. Verbindung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß $M = \text{Pd}$ oder Ni ist und $n = 2$ oder 3 .
9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7, durch Umsetzung von entsprechenden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit Übergangsmetallsalzen von Metallen der Gruppe 8, 9 oder 10 des Periodensystems der Elemente.
10. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7 als Katalysatoren in einem Verfahren zur Polymerisation ungesättigter Verbindungen.
11. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation ungesättigter Verbindungen in Anwesenheit eines Aktivators und einer Verbindung der allgemeinen Formel (VI) gemäß Anspruch 7 als Katalysator.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in der Polymerisation homogen in Lösung oder heterogen auf einen Träger immobilisiert vorliegt.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß Methylaluminoxan oder N, N-Dimethylanilinium-tetrakis(pentafluorophenyl)borat als Aktivator eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine ungesättigte Verbindung oder eine Kombination ungesättigter Verbindungen ausgewählt aus Ethylen, C_3 - bis C_{20} -Monoolefinen, Cycloolefinen und Propylen eingesetzt wird.
15. Polyolefin, herstellbar in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14.

**Figur 1**



Figur 2

- 3/3 -



Figur 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07D207/50 C07D209/86 C07D295/22 C07F15/04 C07F15/00 C08F10/00 C08F4/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07D C07F C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	K. C. SATPATHY ET AL.: SYNTH. REACT. INORG. MET.-ORG. CHEM., vol. 19, no. 10, 1989, pages 1049-58, XP000971211 Page 1050, chemical Formula; Page 1052, Table I, Complexe 1 à 4	1-3, 7, 8
X	K. C. SATPATHY ET AL.: J. INDIAN CHEM. SOC., vol. 71, no. 10, October 1994 (1994-10), pages 593-6, XP000926107 Page 593, Table 1; Page 595, "Experimental"	1, 2, 5, 7-9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </div> <div style="width: 45%;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *G* document member of the same patent family </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">14 December 2000</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">08/01/2001</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Hass, C</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09076

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	M. J. HEARN ET AL.: J. CHEM. ENG. DATA, vol. 31, no. 2, 1986, pages 255-6, XP000926111 Page 255, Compounds IIIb, IIIc, Page 256, left hand column, right hand column, last Paragraph	1-3,5
X	D. ENDERS ET AL.: ANGEW. CHEM., INT. ED. ENGL., vol. 35, no. 19, 1996, pages 2261-3, XP000971190 Page 2261, Schema 1;	1-3,5
X	J. EHLERS ET AL.: Z. ANORG. ALLG. CHEM., vol. 560, 1988, pages 80-92, XP000971213 Leipzig Page 81 Compound 1 and also Compounds 2 and 3; Page 88, last Paragraph	1-3,7
X	DE 26 48 970 A (DYNAMIT NOBEL AG) 11 May 1978 (1978-05-11) claim 1; example 2	1,5
X	W. KLÖTZER ET AL.: MONATSH. CHEM., vol. 96, no. 6, 1965, pages 1731-8, XP000971191 Page 1733, Compound V	1
A	WO 98 03521 A (BEEK JOHANNES A M VAN; TURNER HOWARD (US); BOUSSIE THOMAS (US); GO) 29 January 1998 (1998-01-29) page 33, line 17 -page 34, line 22 Page 51, Schemata 8 and 9	1,7-12, 14
X	page 60, line 1 -page 66, line 2	15
A	WO 96 23010 A (UNIV NORTH CAROLINA; DU PONT (US)) 1 August 1996 (1996-08-01) cited in the application claims 26,37,49	1,7, 10-12,14
X	claims 1-12	15
A	WO 98 03559 A (DU PONT) 29 January 1998 (1998-01-29) page 4, line 17 - line 25 page 18; claims 1,2,10	1,7, 10-12,14
X	examples	15
A	WO 99 32226 A (PHILLIPS PETROLEUM CO; EILERTS NANCY W (US); HAWLEY GIL R (US)) 1 July 1999 (1999-07-01) claims 1,15	7,10-12, 14
X	claims 25,28	15
	-/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09076

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 15569 A (PHILLIPS PETROLEUM CO). 1 April 1999 (1999-04-01) claims 1,5,14	7,10-12, 14
X	claim 21	15
A	--- L. K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., vol. 118, no. 1, 1996, pages 267-8, XP002155563 cited in the application the whole document	1,7,8, 10,11
A	--- L. K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., vol. 117, no. 23, 1995, pages 6414-5, XP000644782 cited in the application the whole document	1,7,8, 10,11
A	--- S. A. SVEJDA ET AL.: ORGANOMETALLICS, vol. 18, no. 1, 1999, pages 65-74, XP000926108 page 66	1,7-9
A	--- GB 2 314 518 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 7 January 1998 (1998-01-07) Page 7, Compounds B1, B2, B3	1
A	--- H. TOM DIECK ET AL.: Z. NATURFORSCH., vol. 36b, 1981, pages 823-32, XP000926114 cited in the application Page 824, Table I	1
A	--- C. N. ELGY ET AL.: INORG. CHIM. ACTA, vol. 57, no. 1, 1982, pages 21-4, XP000926115 Page 21, Table I ; Page 23, left hand column, Formula	7
A	--- L. MARESCA ET AL.: J. CHEM. SOC., DALTON TRANS., no. 15, 1975, pages 1601-5, XP000971306 Page 1602, Compound (I)	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09076

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2648970	A	11-05-1978	BE 860174 A	27-04-1978
			FR 2369261 A	26-05-1978
			GB 1584202 A	11-02-1981
			JP 53056660 A	23-05-1978
			NL 7711813 A	03-05-1978
WO 9803521	A	29-01-1998	AU 3741897 A	10-02-1998
			EP 0923590 A	23-06-1999
			EP 0985678 A	15-03-2000
			EP 0983983 A	08-03-2000
			EP 0978499 A	09-02-2000
			JP 11514012 T	30-11-1999
			US 6030917 A	29-02-2000
			AU 4673497 A	05-05-1998
			AU 4749397 A	05-05-1998
			AU 4812097 A	05-05-1998
			AU 4902497 A	05-05-1998
			EP 1019947 A	19-07-2000
			EP 0934515 A	11-08-1999
			EP 1021711 A	26-07-2000
			WO 9815969 A	16-04-1998
			WO 9815813 A	16-04-1998
			WO 9815501 A	16-04-1998
			WO 9815805 A	16-04-1998
			US 5959297 A	28-09-1999
			US 6034775 A	07-03-2000
WO 9623010	A	01-08-1996	AU 5020896 A	14-08-1996
			BR 9607485 A	23-12-1997
			CA 2211108 A	01-08-1996
			CN 1181089 A	06-05-1998
			CZ 9702351 A	17-12-1997
			EP 0805826 A	12-11-1997
			FI 973096 A	23-09-1997
			JP 10513489 T	22-12-1998
			NO 973310 A	23-09-1997
			PL 322446 A	02-02-1998
			US 5880241 A	09-03-1999
			US 5880323 A	09-03-1999
			US 5866663 A	02-02-1999
			US 6034259 A	07-03-2000
			US 5886224 A	23-03-1999
			US 6140439 A	31-10-2000
			US 5891963 A	06-04-1999
			US 5916989 A	29-06-1999
			US 6107422 A	22-08-2000
WO 9803559	A	29-01-1998	AU 3961797 A	10-02-1998
			BR 9710881 A	08-09-1999
			CA 2259582 A	29-01-1998
			CN 1226256 A	18-08-1999
			EP 0914354 A	12-05-1999
			US 6002034 A	14-12-1999
			US 5852145 A	22-12-1998
WO 9932226	A	01-07-1999	AU 1904499 A	12-07-1999
			BR 9814295 A	10-10-2000
			EP 1056539 A	06-12-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09076

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9932226 A		NO 20003160 A	18-08-2000
WO 9915569 A	01-04-1999	AU 7364398 A	12-04-1999
GB 2314518 A	07-01-1998	JP 10071335 A	17-03-1998
		SG 53002 A	28-09-1998
		US 6127301 A	03-10-2000

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09076

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D207/50 C07D209/86 C07D295/22 C07F15/04 C07F15/00
C08F10/00 C08F4/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D C07F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	K. C. SATPATHY ET AL.: SYNTH. REACT. INORG. MET.-ORG. CHEM., Bd. 19, Nr. 10, 1989, Seiten 1049-58, XP000971211 Seite 1050, chemische Formel; Seite 1052, Tabelle I, Komplexe 1 bis 4	1-3,7,8
X	K. C. SATPATHY ET AL.: J. INDIAN CHEM. SOC., Bd. 71, Nr. 10, Oktober 1994 (1994-10), Seiten 593-6, XP000926107 Seite 593, Tabelle 1; Seite 595, "Experimental"	1,2,5,7-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hass, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	M. J. HEARN ET AL.: J. CHEM. ENG. DATA, Bd. 31, Nr. 2, 1986, Seiten 255-6, XP000926111 Seite 255, Verbindungen IIIb, IIIc; Seite 256, linke Spalte, letzter Absatz, rechte Spalte, erster Absatz ---	1-3,5
X	D. ENDERS ET AL.: ANGEW. CHEM., INT. ED. ENGL., Bd. 35, Nr. 19, 1996, Seiten 2261-3, XP000971190 Seite 2261, Schema 1; ---	1-3,5
X	J. EHLERS ET AL.: Z. ANORG. ALLG. CHEM., Bd. 560, 1988, Seiten 80-92, XP000971213 Leipzig Seite 81, Verbindung 1 sowie Verbindungen 2 und 3; Seite 88, letzter Absatz ---	1-3,7
X	DE 26 48 970 A (DYNAMIT NOBEL AG) 11. Mai 1978 (1978-05-11) Anspruch 1; Beispiel 2 ---	1,5
X	W. KLÖTZER ET AL.: MONATSH. CHEM., Bd. 96, Nr. 6, 1965, Seiten 1731-8, XP000971191 Seite 1733, Verbindung V ---	1
A	WO 98 03521 A (BEEK JOHANNES A M VAN; TURNER HOWARD (US); BOUSSIE THOMAS (US); GO) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Seite 33, Zeile 17 -Seite 34, Zeile 22 Seite 51, Schemata 8 und 9 ---	1,7-12, 14
X	Seite 60, Zeile 1 -Seite 66, Zeile 2 ---	15
A	WO 96 23010 A (UNIV NORTH CAROLINA; DU PONT (US)) 1. August 1996 (1996-08-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 26,37,49 ---	1,7, 10-12,14
X	Ansprüche 1-12 ---	15
A	WO 98 03559 A (DU PONT) 29. Januar 1998 (1998-01-29) Seite 4, Zeile 17 - Zeile 25 Seite 18; Ansprüche 1,2,10 ---	1,7, 10-12,14
X	Beispiele ---	15
A	WO 99 32226 A (PHILLIPS PETROLEUM CO; EILERTS NANCY W (US); HAWLEY GIL R (US)) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Ansprüche 1,15 ---	7,10-12, 14
X	Ansprüche 25,28 ---	15
	--- -/--	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 15569 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 1. April 1999 (1999-04-01) Ansprüche 1,5,14	7,10-12, 14
X	Anspruch 21	15
A	--- L. K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 118, Nr. 1, 1996, Seiten 267-8, XP002155563 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,7,8, 10,11
A	--- L. K. JOHNSON ET AL.: J. AM. CHEM. SOC., Bd. 117, Nr. 23, 1995, Seiten 6414-5, XP000644782 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,7,8, 10,11
A	--- S. A. SVEJDA ET AL.: ORGANOMETALLICS, Bd. 18, Nr. 1, 1999, Seiten 65-74, XP000926108 Seite 66	1,7-9
A	--- GB 2 314 518 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 7. Januar 1998 (1998-01-07) Seite 7, Verbindungen B1, B2, B3	1
A	--- H. TOM DIECK ET AL.: Z. NATURFORSCH., Bd. 36b, 1981, Seiten 823-32, XP000926114 in der Anmeldung erwähnt Seite 824, Tabelle I	1
A	--- C. N. ELGY ET AL.: INORG. CHIM. ACTA, Bd. 57, Nr. 1, 1982, Seiten 21-4, XP000926115 Seite 21, Tabelle I; Seite 23, linke Spalte, Formel	7
A	--- L. MARESCA ET AL.: J. CHEM. SOC., DALTON TRANS., Nr. 15, 1975, Seiten 1601-5, XP000971306 Seite 1602, Verbindung (I)	7

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09076

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2648970 A	11-05-1978	BE 860174 A FR 2369261 A GB 1584202 A JP 53056660 A NL 7711813 A	27-04-1978 26-05-1978 11-02-1981 23-05-1978 03-05-1978
WO 9803521 A	29-01-1998	AU 3741897 A EP 0923590 A EP 0985678 A EP 0983983 A EP 0978499 A JP 11514012 T US 6030917 A AU 4673497 A AU 4749397 A AU 4812097 A AU 4902497 A EP 1019947 A EP 0934515 A EP 1021711 A WO 9815969 A WO 9815813 A WO 9815501 A WO 9815805 A US 5959297 A US 6034775 A	10-02-1998 23-06-1999 15-03-2000 08-03-2000 09-02-2000 30-11-1999 29-02-2000 05-05-1998 05-05-1998 05-05-1998 05-05-1998 19-07-2000 11-08-1999 26-07-2000 16-04-1998 16-04-1998 16-04-1998 16-04-1998 28-09-1999 07-03-2000
WO 9623010 A	01-08-1996	AU 5020896 A BR 9607485 A CA 2211108 A CN 1181089 A CZ 9702351 A EP 0805826 A FI 973096 A JP 10513489 T NO 973310 A PL 322446 A US 5880241 A US 5880323 A US 5866663 A US 6034259 A US 5886224 A US 6140439 A US 5891963 A US 5916989 A US 6107422 A	14-08-1996 23-12-1997 01-08-1996 06-05-1998 17-12-1997 12-11-1997 23-09-1997 22-12-1998 23-09-1997 02-02-1998 09-03-1999 09-03-1999 02-02-1999 07-03-2000 23-03-1999 31-10-2000 06-04-1999 29-06-1999 22-08-2000
WO 9803559 A	29-01-1998	AU 3961797 A BR 9710881 A CA 2259582 A CN 1226256 A EP 0914354 A US 6002034 A US 5852145 A	10-02-1998 08-09-1999 29-01-1998 18-08-1999 12-05-1999 14-12-1999 22-12-1998
WO 9932226 A	01-07-1999	AU 1904499 A BR 9814295 A EP 1056539 A	12-07-1999 10-10-2000 06-12-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9932226 A		NO 20003160 A	18-08-2000
WO 9915569 A	01-04-1999	AU 7364398 A	12-04-1999
GB 2314518 A	07-01-1998	JP 10071335 A	17-03-1998
		SG 53002 A	28-09-1998
		US 6127301 A	03-10-2000